

감마선 조사된 알로에 베라의 PSL, TL 및 ESR 검지 특성

김병근 · 임상용 · 송현파 · 윤혜정 · 권중호¹ · 김동호[†]
한국원자력연구소 방사선연구원, ¹경북대학교

Detection Characteristics of Irradiated Aloe vera by the Analysis of PSL, TL and ESR

Byeong-Keun Kim, Sang-Yong Lim, Hyun-Pa Song,
Hye-Jeong Yun, Joong-Ho Kwon¹ and Dong-Ho Kim[†]

Korea Atomic Energy Research Institute, Advanced Radiation Technology Institute, Chonbuk, Jeongeup 580-185, Korea
¹Department of Food Science & Technology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

Photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR) analyses were conducted to detect irradiation treatment of aloe vera powder, which was gamma-irradiated at 1, 3, 5 and 7 kGy. The non-irradiated aloe vera powder indicated below 700 of photon count in PSL, whereas, irradiated at 1 kGy and more, it showed more than 5,000 photon counts, indicating that it is feasible to detect the irradiation of aloe vera powder through PSL. In the result of TL, from the minerals of the samples that were irradiated at more than 1 kGy, TL glow curve was able to be seen at around 150°C. As the quantity of irradiation goes up, the ratio of TL₁ and TL₂ also increased in proportion to that of irradiation. In the result of ESR analysis, unspecific central ESR signal was could be seen. As the amount of irradiation on the samples increased to the level of R²=0.97, the signal intensity also rose similarly. In conclusion, the PSL, TL and ESR exhibited the typical signals induced by irradiation treatment and were able to successfully detect all of the irradiated aloe vera powder. In addition, we found a positive correlation between the intensity of ESR and TL signals and irradiation doses.

Key words : aloe vera powder, detection, PSL, TL, ESR

서 론

알로에 베라(*Aloe barbadensis* Miller)는 전 세계적으로 300여종이 분포하며, 오랫동안 건강보조식품이나 약품 그리고 화장품 산업에 사용되어 왔다(1,2). 알로에에 대한 기능성은 항암, 항당뇨, 화상 등으로 다양하며(3-7), 최근에도 이와 관련하여 여러 분야에서 연구가 수행되어지고 있다. 현대인들의 건강에 대한 관심이 증가됨에 따라 알로에 조제품을 비롯한 건강보조식품의 소비가 국제적으로 증가되는 추세에 있으며 우리나라에서도 관련 제품의 수입이 급증하고 있으므로 가공원료와 조제품에 대한 위생적인 검역 방법과 유통기술의 확보가 필요한 실정이다(8). 한편 우리나라

의 알로에 조제품에 대한 수입은 2003년 778톤에서 2004년 2,882톤으로 3배 정도 상승하였으며 국가별 수입량은 미국>코스타리카>남아프리카>타일랜드>중국의 순으로 집계되고 있다(9). 식품원료의 국제교역에서는 외래 해충, 기생충, 병원성 미생물 등의 위생 및 검역 측면의 품질 안전성 확보를 위하여 엄격한 검역관리가 필요하다. 살균 및 살충의 목적으로 사용되던 ethylene oxide는 현재 사용이 금지되고 있으며, methyl bromide와 phosphine의 경우에는 환경공해, 처리식품의 품질저하 등의 문제로 인해 사용이 제한되고 있다(10-12). 반면 방사선조사 기술의 경우에는 국제기구(FAO/IAEA/WHO 및 FDA)에 의해 안전성과 기술적 타당성이 보증되고 있으며(13) 국내에서도 알로에 분말을 비롯하여 30여종의 농산물 및 식품에 대하여 방사선 조사가 허가되어 있다(14).

[†]Corresponding author. E-mail : fungikim@kaeri.re.kr,
Phone : 82-63-570-3140, Fax : 82-63-570-3149

한편, 방사선 조사기술의 발전 및 방사선 조사식품에 대한 소비자의 수용성을 높이기 위해서는 방사선 조사식품에 대한 홍보와 함께 표시제도(labeling)의 관리, 조사된 식품의 방사선 재조사(re-irradiation) 방지, 소비자의 선택권 보장 등을 인증하기 위한 방사선 조사식품의 검지기술이 확보되어야 한다. 특히 EU 등에서는 이미 표준화된 시험법을 제정하여 시행하고 있는 현실에서 자국의 경제적 이익을 위해서도 방사선 조사 식품에 대한 검지는 필수적이다. 방사선 조사식품의 검지기술은 물리적 방법, 생물학적 방법, 화학적 방법 등이 연구되고 있다. 물리적 방법 중 Photostimulated luminescence (PSL)분석과 Thermoluminescence (TL)분석법은 각각 혼입 미네랄의 광자극과 열발광 원리를 통해 결과를 산출하며, Electron spin resonance (ESR)분석은 free radical의 농도를 측정함으로써 조사여부를 확인하게 된다(15-21). 특히, 물리적인 방법은 신속성과 정확성을 갖춘 방법으로 농산물 및 건조식품 그리고 저수분 함유식품 등에 적용할 수 있다.

본 연구에서는 국내에서 방사선 조사가 허가되어 있으나 아직까지 명확한 검지방범이 정립되지 않은 알로에 베라 분말의 방사선 조사여부의 확인과 조사선량에 따른 물리적 특성변화를 PSL, TL 및 ESR 분석을 통하여 검증하고자 하였다.

재료 및 방법

시료 및 감마선 조사

본 실험에 사용된 알로에 베라(Aloe vera) 시료는 2005년 A사로부터 구입하여 사용하였다. 폴리에틸렌 용기에 포장된 알로에 시료의 감마선 조사는 ^{60}Co 감마선 조사시설(AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 국제적으로 허용된 선량 범위인 1, 3, 5, 7 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 이때 ceric/cerous dosimeter를 이용하여 흡수선량의 확인을 실시하였다($\pm 5\%$). 조사된 시료는 차광된 실온에 저장하면서 실험에 사용하였다.

Photostimulated luminescence (PSL) 분석

감마선 조사 시료에 대한 PSL 분석은 CEN(22)방법에 준하여 실시하였다. 본 실험에 사용된 PSL system (serial ; 0021, SURRC ; Scottish Universities Research and Reactor Center, UK)은 제어장치와 sample chamber 그리고 detector head assembly로 구성되어 있으며 제어장치는 근적외선 발광 다이오드에 의해 발생하는 근적외선 발생장치가 있고 조사시료로부터 발광된 빛에너지는 bialkali cathode 광증폭관에서 증폭되어진 후에 detector를 통하여 측정된 빛에너지의 양이 숫자화 되어진다. PSL 측정은 시료 5 g을 취하여

50 mm 직경의 1회용 petri dish (Bibby Sterilin type 122)에 담은 후 sample chamber에 넣어 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 28.8 ± 1.9 그리고 light count 25.0 ± 2.0 이었다. 측정 결과의 판정에서 lower threshold value는 $T_1=700$ counts/60 sec, upper threshold value $T_2=5000$ counts/60 sec 였으며, T_1 이하의 값은 비조사 시료(negative)로, T_2 이상이면 방사선 조사된 시료(positive)로 판별하였다.

Thermoluminescence (TL) 분석

감마선 조사 시료의 TL 분석은 CEN(23)방법에 준하여 실시하였다. TL 측정을 위해 필요한 미네랄은 알로에 베라 시료의 경우 100 g 시료를 water rinsing 하는 방법으로 채취할 수 있었다. 즉, 시료에 일정량의 증류수를 가하여 ultrasonic agitator (Branson 3210, Branson Ultrasonic Co., Danbury, CT, USA)에서 5분간 처리 한 후 다시 시료를 water rinsing 하며, 125 μm sieve를 통과 시켜 일정시간 정치시킨 후 침전물을 취하였다. 침전물은 sodium polytungstate solution (2.0/mL) 5 mL을 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 그 다음 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 미네랄 1 mg은 aluminium disc($\phi 6$ mm)에 옮겨 담고 50°C incubator에서 하룻밤 정도 예열 한 후 TLD system (Harshaw TLD-4500, Dreieich, Germany)을 이용하여 high pure N_2 gas(99.9999%)를 흘려 보내면서 측정하였다. TLD의 분석 조건은 초기 온도를 50°C로 하여 5초 동안 예열한 후 최고 온도 400°C, 가온율은 50°C/sec로 하였으며, acquisition time을 70초로 하여 측정하였다. 측정된 시료의 TL 특성을 완전히 제거하기 위해 5초 동안의 annealing time을 설정하였다. 방사선 조사 여부의 확인은 측정된 glow curve를 TL intensity (TL_1)로 나타내었으며, TL_1 의 normalization을 위하여 측정된 미네랄에 재조사(1 kGy)를 실시하여 2차 glow curve (TL_2)를 측정하였다. 그 후 100에서 200°C범위의 glow curve에 대한 TL_1/TL_2 의 면적비를 구하여 조사 여부 확인의 신뢰성을 높이기 위한 threshold value를 산출하였다.

Electron spin resonance (ESR) 분석

분말 알로에 베라 시료를 30 mesh의 sieve에 통과시킨 다음 50°C로 유지된 dry oven에서 24시간 건조시켜 ESR 측정용 시료로 사용하였다. ESR 측정은 준비된 분말시료 0.5 g을 ESR sample tube에 담고 ESR spectrometer (JES-TE300, Jeol Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 microwave power 400 μW , modulation 100 kHz, amplitude 1.0×100 ,

time constant 0.03 sec, sweep time 30 sec의 조건에서 peak를 확인하고 signal intensity를 3회 반복 측정하였다.

결과 및 고찰

감마선 조사 알로에 베라의 PSL 특성

PSL은 silicate나 bionorganic material을 함유한 농산물에 대해서 방사선 조사 여부를 screening 하는 방법(18,24)으로, 주로 향신료, 조미식품 등의 분말 시료에 대해 적용이 이뤄지고 있다. 본 연구에서는 알로에 베라에 대해 조사 여부를 확인 및 선량별 photon count의 차이를 확인해 보고자 하였다. 감마선 조사(1, 3, 5, 7 kGy)에 따른 photon count 측정 결과는 Table 1에서와 같이 나타났다. 비조사 시료의 경우에는 283.3±60.4 수준의 photon count를 보였으며, 조사된 시료에서는 5694.5±1296.1에서 30929.0±36139.3의 범위를 보였다. 즉, 7 kGy > 5 kGy > 3 kGy > 1 kGy > 비조사군 순으로 photon count 강도가 확인되어, 비조사 시료와 조사 시료 간의 유의적인 photon count의 차이를 확인할 수 있었으며 이 때 R²는 0.698이었다. 이와 함께 PSL system에 설정된 negative (700 photon count 이하)와 positive (5,000 photon count 이상)기준에 따른 조사 여부를 판별 또한 가능한 것으로 나타났다. 이 등(25)은 참깨 및 들깨에 대해 PSL을 적용한 결과, 5 kGy까지 방사선 조사선량이 증가함에 따라 photon count가 증가하였다고 보고하고 있으며, 본 연구 결과와 유사하였다. 이와 같은 선량 의존적인 photon count의 변화는 시료에 혼입된 mineral의 종류 및 양에 기인한 것으로 알려지고 있다(26). 따라서 본 연구에서 사용된 알로에 베라 분말 및 미네랄 함유 재료들의 경우에는 PSL을 통해 방사선 조사선량에 따른 정량적인 변화보다는 screening 방법으로서의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

Table 1. Pulsed photostimulated luminescence properties of irradiated aloe vera powder at different doses

Sample	Irradiation dose (kGy)				
	0	1	3	5	7
Aloe vera powder	283.3 ±60.4 ¹⁾ (-) ²⁾	5694.5 ±1296.1(+) ³⁾	10038.7 ±3215.3(+)	10759.3 ±2652.5(+)	30929.0 ±36139.3(+)

¹⁾Means of triplicate ± standard deviation.

²⁾Less than 700 counts/60 sec.

³⁾More than 5000 counts/60 sec.

감마선 조사 알로에 베라의 TL 특성

알로에 베라 분말로부터 water rinsing하여 추출된 미네랄의 분석 결과는 Fig. 1에서 나타난 바와 같다. EN 1788에 의하면 조사된 시료의 first glow curve는 150℃~250℃ 범위 정도의 온도를 추천하고 있으며, 시료간의 signal intensity를 비교함으로써 조사 여부를 확인이 가능함을 나타내고 있다(23). 본 연구의 결과에서도 7 kGy > 5 kGy > 3 kGy > 1

Table 2. TL ratio of minerals separated from aloe vera powder at different dose

TL ratio ¹⁾					R ²
0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy	7 kGy	
0.008	0.935	2.100	2.314	2.502	0.8688

¹⁾Integrated TL₁/Integrated TL₂(100~200℃).

kGy > 비조사군 순으로 조사선량의 증가에 따라 TL glow curve의 signal intensity의 차이를 확인할 수 있었으며, 비조사 시료와 조사시료간의 구분이 가능하였다(Fig. 1). 한편 감마선 조사 시료의 TL₁ glow curve를 검증하기 위한 normalization은 TL ratio (TL₁/TL₂ 면적비)를 통해 산출하였다(Table 2). 그 결과 비조사군은 0.008, 조사군은 0.935에서 2.502 수준의 범위를 나타내었으며 R²=0.8688로서 TL ratio 역시 선량 증가에 따라 유의적인 증가를 나타내었다. 이와 함께 EN 1788에는 조사시료의 TL ratio는 0.5보다 크며 비조사 시료는 0.1이하로 보고하였으므로(23), 본 연구의 결과를 잘 뒷받침해 주고 있다.

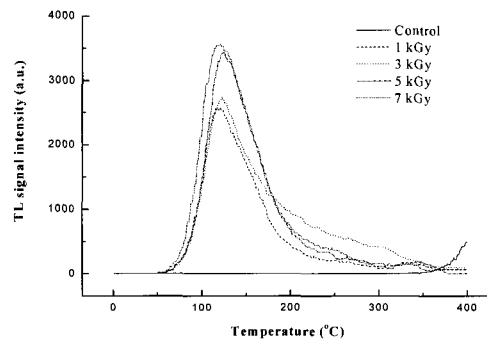


Fig. 1. Typical glow curves of minerals separated from irradiated aloe vera powder.

감마선 조사 알로에 베라의 ESR 특성변화

대부분 식품에서 생성된 radical들은 수분함량에 의해 빠르게 중화되어 진다. 그러나 뼈를 비롯한 건조물 중의 식품성분과 포장된 재료는 radical이 상대적으로 긴 수명을 유지하는 환경에 갇히게 된다(20,27,28). 본 연구에서 사용된 알로에 베라의 수분함량 범위는 6.34%에서 6.97%였으며, 감마선 조사된 알로에 베라의 ESR spectra는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 모든 시료들에서 대칭적인 unspecific central ESR signal 형태를 확인할 수 있었으며 cellulose가 함유된 재료에서 나타나는 triplet 형태의 signal(29,30)은 관찰할 수 없었으나 감마선 조사되지 않은 시료와 조사된 시료의 구분 및 조사시료간의 선량 의존적인 변화 양상들을 확인할 수 있었다. 알로에 베라의 g-value는 g₁=2.03599~2.03687, g₂=2.00375~2.0074 그리고 g₃=1.98298~1.98357의 범위였다. 알로에 베라에 대한 peak intensity의 평균값은

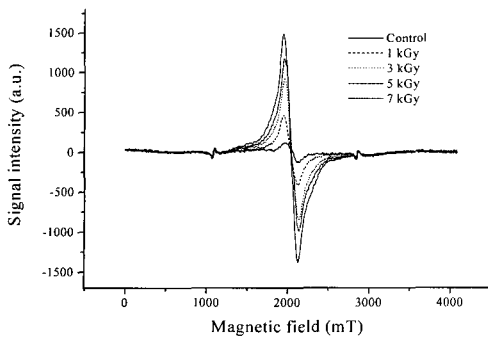


Fig. 2. Typical ESR spectra of irradiated aloe vera powder.

비조사 시료에서 276.0 ± 24.6 , 조사시료는 각각 885.0 ± 16.7 , 1704.3 ± 80.0 , 2109.0 ± 78.5 , 그리고 2732.7 ± 169.5 로 나타났으며, Fig. 2와 3에서와 같이 선량이 증가함에 따라 peak intensity가 유의적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 이상의 결과는 조사선량에 따라 ESR signal intensity가 증가 하였다는 Desrosiers 등(31) 및 Nam 등(32)의 연구 결과와 일치하였다. 한편 본 연구 결과의 조사선량에 따른 라디칼 농도의 회귀식은 $y=538.52x$ 이었으며, $R^2=0.970$ 이었다.

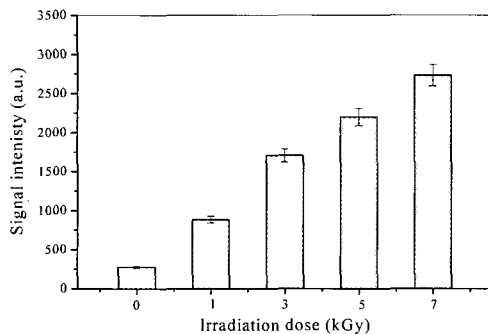


Fig. 3. Dose-dependent ESR signal intensities in irradiated aloe vera powder.

요 약

알로에 베라(*Aloe barbadensis* Miller) 분말에 대한 방사선 조사 여부를 확인하기 위해 1, 3, 5, 7 kGy로 감마선 조사를 실시하여 PSL, TL 및 ESR 분석을 실시하였다. PSL의 경우 비조사 시료에서는 700이하의 photon count를 나타내었으며, 1 kGy이상 조사된 시료에서는 5000이상의 photon count를 나타내어 PSL을 통한 조사된 알로에 분말의 검지가 가능할 것으로 사료된다. TL 분석 결과에서는 1 kGy 이상 조사된 시료의 미네랄에서 150°C 전후에 TL glow curve (TL₁)를 확인할 수 있었고, 조사선량이 증가함에 따라 TL₁ 및 TL ratio (TL₁/TL₂) 모두 증가 경향을 나타내었

다. 한편 전자스핀공명(ESR) 분석 결과에서는 triplet 형태의 ESR signal은 확인 할 수 없었으나, 조사선량이 증가함에 따라 signal의 크기가 증가 하였다. 본 연구결과 PSL, TL 및 ESR 분석으로 알로에 베라 분말의 조사여부를 확인할 수 있었으며 특히, TL 분석으로는 조사선량의 정량적 예측이 가능할 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Grindlay, D. and Reynolds, T. (1986) The Aloe vera phenomenon: A review of the properties and modern uses of the leaf parenchyma gel. *J. Ethnopharmacology*. 16, 117-151
- Koga, T. (1998) Cosmetic compositions containing aloe polysaccharides for inhibition of spots, darkening and wrinkles. Japanese Patent JP. p.10, 101, 541
- Loadman, P.M. and Christopher, R.C. (2001) Separation methods for anthraquinone related anti-cancer drugs. *J. Chromatograph B.*, 764, 196-206
- Beppu, H., Nagamura, Y. and Fujita, K. (1993) Hyglycaemic and antidiabetic effects in mice of *Aloe arborecens* Miller var. natalensis berger. *Phytotherapy Research*. 7, 37-42
- Chithra, P., Sajithlal, G.B. and Chandrakasan, G. (1998) Influence of Aloe vera on the glycosaminoglycans in the matrix of healing dermal wounds in rats. *J. Ethnopharmacology.*, 59, 195-201
- Chithra, P., Sajithlal, G.B. and Chandrakasan, G. (1998) Influence of Aloe vera on collagen turnover in healing of dermal wounds in rats. *Indian J. Exper. Biology*. 36, 896-901
- Somboonwong, J., Thanamitramanee, S., Jariyapongskul, A. and Patumraj, S. (2000) Therapeutic effects of Aloe vera on cutaneous microcirculation and wound healing in second degree burn model in rats. *J. Med. Asso. Thailand.*, 86, 417-425
- Yook, H.S., Chung, Y.J., Kim, J.O., Kwon, O.J. and Byun, M.W. (1997) Effects of gamma irradiation and ozone treatment on microbial decontamination and fatty acid compositions of Aloe and Pollen powders. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 527-532

9. KATA. (2005) Korea Agricultural Trade Information Homepage. www.kati.co.kr
10. 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
11. Noling, J.W. and Becker, J.O. (1994) The challenge of research and extension to define and implement alternatives to methyl bromide. *J. Nematol.*, 26, 573-586
12. 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
13. WHO. (1981) Wholesomeness of irradiated food (Report of a joint FAO/IAEA/ WHO expert committee). Technical Report Series-659, Geneva, Switzerland. p.7-34
14. KFDA. (2005) The Korea Food and Drug Administration Homepage. www.kfda.go.kr
15. Oduko, J.M. and Spyrou, N.M. (1990) Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. *Radiat. Phys. Chem.* 36, 603-607
16. Khan, H. and Delincée, H. (1995) Detection of Radiation Treatment of spices and herbs of asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants. *Appl. Radiat. Isot.*, 46, 1071-1075
17. 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
18. Sanderson, D.C.W., Carmichael, L.A., Riain, S.N., Naylor, J. and Spencer, J.Q. (1994) Luminescence studies to identify irradiated food. *Food Sci. and Technol. Today.*, p.93
19. Schreiber, G.A. (1996) Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. In *Detection Methods for Irradiated Foods* McMurray CH, Stewart EM, Gray R and Pearce J. (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. p.121-123
20. Raffi, J.J. and Benzaria, S.M. (1993) Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiat. Steril.*, 1, 281-304
21. Raffi, J. and Stocker, P. (1996) Electron paramagnetic resonance detection of irradiated foodstuffs. *Appl. Magn. Reson.*, 10, 357-373
22. European Committee for Standard. (2002) Detection of irradiated food using photosimulated luminescence. English version of DIN EN 13751
23. 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
24. Sanderson, D.C.W. (1991) Photostimulated luminescence (PSL): new approach to identifying irradiated foods, In *Potential New Methods of Detection of Irradiated Food*, Raffi, J.J. and Beliaro, J.J. (eds), Commission of the European Communities, Brussels, Luxembourg. p.159-167
25. Yi, S.D., Woo, S.H. and Yang, J.S. (2001) Pulsed Photostimulated Luminescence (PPSL) of Irradiated Importation Sesame and Perilla Seeds. *Korean J. Food Sci. Tech.*, 33, 173-177
26. 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
27. Delincée, H. (1998) Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends Food Sci. Technol.*, 9, 73-82
28. Stachowics, W., Strzelozak-Burlinska, G. and Michalik, J. (1992) Application of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy for control of irradiated food. *J. Sci. Food Agric.*, 58, 407-415
29. Goodman, B.A., McPhail, D.B. and Duthie, D.M.L. (1989) Electron spin resonance spectroscopy of some irradiated food stuffs. *J. Sci. Food Agric.*, 47, 101-111
30. Delincée, H. and Soika, C. (2002) Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method. *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 437-441
31. Desrosiers, M.F. and Simic, M.G. (1988) Postirradiation dosimetry of meat by electron spin resonance spectroscopy of bones. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 601-603
32. 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)