물리적인 방법(PSL, TL, ESR)을 이용한 방사선 조사 건조과일의 검지 특성

윤영민 · 박재남 · 최수정 · 박종흠 · 김재경 · 변의백 · 이주운
한인준 · 박진규[1] · 김재훈 · 송범석*

한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [1]수협중앙회 수산경제연구원

Detection Properties of Irradiated Dried Fruits by Using Photo-stimulated Luminescence, Thermoluminescence, and Electronspin Resonance Methods

Young-Min Yoon, Jae-Nam Park, Soo-Jeong Choi, Jong-Heum Park,
Jae-Kyung Kim, Eui-Baek Byun, Ju-Woon Lee, In-Jun Han, Jin-Gyu Park[1],
Jae-Hun Kim and Beom-Seok Song*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea
[1]*Fisheries Economic Institute, National Federation of Fisheries Cooperatives, Seoul 138-827, Korea*

Abstract - In this study, we investigated the applicability of the photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR) methods for freeze dried fruits which are not allowed to be irradiated in Korea. Apples and persimmons samples that had been dried with a freeze drier were irradiated at a dose of 1, 3, 5, 7, and 10 kGy, using a gamma radiator with a cobalt-60 source. With the PSL method, the dried apples showed photon counts of less then 700 counts/60 s (negative) in all the samples, whereas the dried persimmons that were gamma-irradiated above 3 kGy yielded photon counts of between 700 and 5,000 counts/60 s (intermediate). The TL results showed that this technique is useful for detecting irradiated samples; the TL ratios (TL_1/TL_2) measured for the food samples at an irradiation dose of 1 kGy were 0.13 for dried apples and 0.79 for dried persimmons. With regard to the results of ESR spectroscopy, the strength of the ESR signals from the dried fruits increased linearly in a dose-dependent manner. However, the characteristic signal was not found in all the samples. In conclusion, the TL methods only can be used for the detection of gamma-irradiated dried apples and persimmons.

Key words : Photosimulated luminescence, Thermoluminescence, Electron spin resonance, Dried fruits, Gamma irradiation

* Corresponding author: Beom-Seok Song, Tel. +82-63-570-3211,
Fax. +82-63-570-3207, E-mail. sbs0110@kaeri.re.kr

서 론

최근 편이식품에 대한 수요 증가와 더불어 건강한 삶을 누리기 위한 노력이 증가하면서 편의성뿐만 아니라 건강에 도움을 줄 수 있는 영양 간식 수요가 증가하고 있다. 그러나 건조과일 제품 제조에 사용되는 과일류는 원재료의 수확, 건조, 저장 및 유통과정에서 여러 가지 요인으로 인해 미생물 또는 해충의 혼입가능성이 있다. 한편, 국내 방사선 조사식품의 허가 품목은 감자, 양파, 마늘, 밤, 생버섯 등의 신선식품류와 건조식육, 어패류분말, 장류분말, 전분, 인삼, 건채류(향신료 포함) 곡류 및 두류 등 26개 품목에 이른다. 최저 0.15 kGy에서 최고 10 kGy까지 방사선이 발아억제, 살균/살충, 숙도조절 등의 목적으로 쬐어지고 있다(KFDA 2008). 또한 일단 조사된 식품에 대해서는 재조사가 금지되어 있으며 조사식품은 겉 포장지에 방사선 조사 여부를 표시하도록 규정되어 있다. 과일류는 세계적으로 수출입이 활발한 식품군으로 나라마다 방사선 조사 허용기준이 상이하다(IAEA 2006). 예로써 국내는 채소분말과 같은 제품군에만 허용되고 있으나 미국의 경우 과일류인 망고에 방사선 조사를 허용하고 있다. 이처럼 방사선 조사 품목이나 관련 규정이 상이한 점을 고려해 볼 때 조사식품의 교역에서는 표시규정의 준수와 조사식품의 안전관리를 위해 기술적, 제도적 기반이 요구되며, 특히 유통관리를 위한 검지방법의 확보가 필수적이라 할 수 있다(ACSH 2003; Kwon 2007).

방사선 조사식품의 확인 방법 연구는 1980년대 이후 세계소비자연맹(IOCU)의 요구와 더불어 독일, 영국 등 EU 국가와 국제기구의 지원으로 시작되었다. 이에 따라 유럽표준화위원회(CEN)의 실험법을 바탕으로 Codex 표준법이 공포되었다(FAO/WHO Codex 2003; Kwon *et al*. 2011). 현재 유럽기준으로 채택된 9개의 검지법 중 건조식품에 대해 가장 타당한 방법으로 물리적 분석법이 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 따라서 조사식품 자체를 그대로 측정할 수 있는 광자극 원리의 photostimulated luminescence (PSL), 혼입된 미네랄을 분리하여 이들의 열방광 특성을 측정하는 thermoluminescence (TL) 분석, 조사식품에서 free radical 농도를 측정하는 electron spin resonance (ESR) 분석 등은 실용화 가능성이 높은 분석기법이라 할 수 있다(Raffi and Benzaria 1993; Schreiber 1996; ECS 1997). 이러한 검지 방법을 활용하여 방사선 조사 남용 여부를 판단하는 데 보다 정확한 정보를 제공함으로써 방사선 조사 식품의 안정성에 대한 신뢰 증진을 위한 연구가 지속적으로 필요한 실정이다.

따라서 본 연구는 국내 방사선 조사가 허용되지 않은 식품 중 국제적 교역이 활발해 질 것으로 기대되는 건조과일류를 대상으로 PSL, TL 및 ESR 특성을 분석하여 적용 가능성 및 검지체계 확립에 필요한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료 및 방사선 조사

본 실험에 사용된 건조과일 2종(동결건조 사과, 동결건조 감)은 2013년 A사로부터 구입하여 사용하였다. 폴리에틸렌 포장지에 진공포장한 후 감마선 조사를 하였다.

시료의 감마선 조사는 11.1 PBq, Co-60 감마선 조사시설(IR-221 gamma irradiator, MDS Nordion, Canada)을 이용하여 실온(20±2°C)에서 시간당 10 kGy의 선량률로 흡수선량이 각각 1, 3, 5, 7 및 10 kGy가 되도록 조사하였으며 흡수선량의 확인은 방사선 선량계(Ceric cerous dosimeter, Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하여 총 흡수선량의 오차를 계산하였다. Dosimetry 시스템은 국제원자력기구(IAEA)의 규격에 준용하여 표준화한 후 사용하였으며, 총 흡수선량의 오차는 ±2% 이내였다.

2. Photostimulated luminescence (PSL) 분석

시료에 대한 PSL 분석은 CEN (2002) 방법에 준하여 실시하였다. 시료 5 g을 50 mm 직경의 1회용 투명 petri dish에 담은 후 sample chamber에 놓어 60초 동안 측정되는 초마다의 방사되는 빛의 양을 더한 측정값(accumulated photon count: APC)으로 조사 여부를 판단하였다. 기기의 측정 조건은 dark count 29±1, light count 35±2이었다. 각 시료의 측정결과 한계치는 T_1=700 counts/60 s와 T_2=5,000 counts/60 s이었다. T_1 이하의 값은 비조사 시료(negative)로 T_2 이상이면 방사선 조사된 시료(positive)로 판별하였다. 또한 시료의 채취 및 정량은 암실에서 진행하여 빛에 대한 노출을 최대한으로 줄이며 실험을 진행하였다.

3. Thermoluminescence (TL) 분석

시료에 대한 TL 분석은 CEN (2001) 방법에 준하여 실시하였다. TL 측정에 필요한 미네랄은 100 g 시료를 water rinsing 하는 방법으로 채취 하였다. 즉 일정량의 증류수

를 가하여 10분간 초음파세척기를 처리하고 여과한 후 정치하였다. 침전물은 sodium polytungstate solution 5 ml를 가하여 유기물을 제거하고 증류수로 세척하였다. 침전물의 cabanate 제거를 위해 1 N HCl 2 ml를 가해 10분간 정치하였으며 1 N NH_4OH 2 ml를 가해 중화시켰다. 중화된 미네랄은 증류수로 충분히 세척한 후 acetone으로 몇 차례 세척한 후 건조 시켰다. 미네랄은 aluminium disc (6 mm in diameter)에 옮겨 담고 50°C incubator에서 하룻밤 정도 예열한 후 TLD system (Harshaw TLD-4500, Dreieich, Germany)을 이용하여 초고순도 질소 가스를 흘려보내면서 측정하였다. 방사선 조사 여부의 확인은, TL_1의 normalization을 위하여 측정된 미네랄에 재조사 (1 kGy)를 실시하여 2차 glow curve (TL_2)를 측정하였다. 방사선 조사 특유의 신호가 나타나는 150~250°C 범위의 값에 대한 TL_1/TL_2의 면적비를 구하여 0.05 이하면 비조사로 0.1 이상이면 조사된 것으로 판단하였다.

4. Electron spin resonance (ESR) 분석

시료에 대한 ESR 분석은 CEN (2002) 방법에 준하여 실시하였다. 즉 분쇄한 시료 일정량을 ESR 시료 용기에 충진하고 ESR spectrometer (JES-TE300, Jeol Co., Japan)에 의해 분석하였다. 기기의 분석조건은 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 측정하였다.

Table 1. Photo stimulated luminescence (PSL) photon counts of dried apples and dried persimmons irradiated at different gamma irradiation doses

Irradiation dose (kGy)	Samples (counts · 60 sec^{-1})	
	Dried apples	Dries persimmons
0	274±47[1] (−)[2]	324±47 (−)
1	338±47 (−)	484±49 (−)
3	313±47 (−)	899±53 (M)
5	384±48 (−)	1,000±54 (M)
7	492±49 (−)	1,381±57 (M)
10	449±48 (−)	1,417±58 (M)

[1]Mean±standard deviation (n=6). [2]Threshold value: T_1=700 (non-irradiated), T_2=5,000 (irradiated), (−)<T_1, T_1<(M)<T_2, and (+)>T_2.

Table 2. Thermoluminescence (TL) ratio of the glow curves of minerals separated from dried apples and dried persimmons irradiated at different gamma irradiation doses

Samples	Irradiation dose (kGy)	TL_1 intensity[1]	TL_2 intensity	TL ratio[2]	Estimation[3]
Dried apples	0	775	60271	0.01	−
	1	17512	137728	0.13	+
	3	15747	106959	0.15	+
	5	34558	213329	0.16	+
	7	24980	72356	0.35	+
	10	13348	35173	0.38	+
Dried persimmons	0	768	19452	0.04	−
	1	686	863	0.79	+
	3	696	855	0.81	+
	5	845	962	0.88	+
	7	855	1031	0.83	+
	10	3206	1561	2.05	+

[1]Integrated TL intensity. [2]TL_1 intensity/TL_2 intensity.

결과 및 고찰

1. 감마선 조사된 건조과일의 PSL 특징

감마선 조사된 동결건조 사과와 동결건조 감에 대해 PSL을 6회 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 동결건조 사과의 경우 대조군의 threshold value T_1 (700)보다 낮은 449의 photon counts를 나타내어 negative로 확인되었고 감마선 조사선량이 1 kGy에서 10 kGy 수준으로 증가하여도 274~492 범위의 photon counts를 나타내어 모두 negative로 확인되었다. 또한 동결건조 감의 경우 대조군의 threshold value T_1 (700)보다 낮은 324로 negative였고 감마선 조사선량이 증가할수록 photon counts이 증가되는 경향을 나타냈었지만 threshold value T_2 (5,000)보다 낮은 수치를 보여 intermediate 결과를 보였다. 이처럼 동결건조 사과와 동결건조 감의 경우 한계치 (T_1, T_2) 이하 값이거나 중간 값을 보여 상기시료의 방사선 조사 여부를 screening 할 때 PSL 분석 방법은 부적절한 것으로 판단하였다. Han (2012) 등의 연구에서도 1 kGy 이하 수준으로 방사선 조사된 수입산 아몬드의 경우 PSL 분석을 통해 방사선 조사유무 판별에 제한이 있다고 하여 본연구와 유사한 결과를 보였다. 또한 방사선 조사선량에 따라 photon count가 유의적으로 증가되지 않는 시료들도 보고된 바 있어 본 실험의 결과를 뒷받침하였다 (Kwon *et al*. 2006; Bhatti *et al*. 2008).

이상의 결과를 종합하여 볼 때 동결건조 사과와 동결건조 감의 경우 추가적인 분석법을 이용하여 조사여부의 판별이 필요할 것으로 판단하였다.

2. 감마선 조사된 건조과일의 TL 특징

감마선 조사된 동결건조 사과와 동결건조 감에 대해 TL 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 동결건조 사과의 경우 감마선 비조사구와 조사구간에 150~250°C 온도 범위에서의 신호와 신호 강도의 차이가 다소 낮게 나타났다. TL glow curve가 방사선 조사에 의해 유래되었는

지를 정확하게 확인하기 위해 1차 glow curve 면적을 측정한 후 재조사(1 kGy)하여 2차 glow curve를 측정하여 TL ratio (TL_1/TL_2)를 확인하였다. 그 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 모든 실험구에서 비조사의 한계치 0.05보다 낮은 값을 나타내어 방사선 조사 여부확인이 불가능한 것으로 확인되었다. 동결건조 감의 경우 10 kGy 조사구를 제외한 모든 실험구에서 1차 TL glow curve로 조사여부 확인이 불가능하였으나, 재조사하여 2차 glow curve를 측정하여 TL ratio를 확인한 결과 한계치인 0.1보다 높게 나와 방사선 조사 여부를 확인할 수 있는 것으로 확인되었다. Chung (1998) 등은 미지의 조미분말 식품을 대상으로 TL을 이용한 방사선 조사 흡수선량의 예측에서 조사유무의 확인만 가능할 뿐 선량에 따른 강도변화 예측이 어려움이 있다고 보고된 바 있다. 이처럼 시료에 따른 선량 예측이 어려움이 있어 정확한 선량 예측을 위해서는 구체적인 연구가 지속적으로 필요하다고 판단하였다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 동결건조 사과의 경우 TL을 이용한 방사선 조사유무 예측이 어려우나 동결건조 감의 경우 TL ratio를 구하여 예측이 가능할 것으로 판단하였다.

3. 감마선 조사된 건조과일의 ESR 특징

감마선 조사된 동결건조 사과와 동결건조 감에 대해 ESR 측정 결과를 Figs. 1, 2에 각각 나타내었다. Figs. 1, 2에 나타낸 바와 같이 두 실험구 모두 대칭적인 unspecific central ESR signal 형태를 확인할 수 있었으나 일반적으로 cellulose가 함유된 재료에서 나타나는 명확한 triplet 형태의 signal (Goodman *et al*. 1989; Delincée and Soika 2002)은 아닌 것으로 판단하였다. 즉, 감마선 조사되지 않은 시료와 조사된 시료의 구분 및 조사시료 간의 선량 의존적인 변화 양상들을 확인할 수 없었다. 이는 수분함량의 차이 등 라디칼 생성에 영향을 주는 다양한 인자들에 기인한 것으로 판단되었다 (Kominami and Riesz 1976; Rozhkov and Goriunov 2006). 또한 대부분의 식품에서 생성된 radical들은 수분함량에 의해 빠르게 중화되어 진다. 그러나 건조물 중의 식품성분과 포장된 재료는 radical이 상대적으로 긴 수명을 갖고 갇히게 되는데 본 실험에 사용되어진 동결건조 사과와 동결건조 감의 경우 cellulose 내 충분한 radical들이 생성되거나 함유되어 있지 않아 이상과 같은 결과가 나타난 것으로 사료되었다. 그러나 추가적인 실험이 진행된다면 감마선조사구의 ESR 패턴 변화를 확인할 수 있을 것으로 판단하였다.

이상의 결과를 종하여 볼 때 동결건조 사과와 동결건조 감의 경우 본 연구에서는 방사선 조사 유무를 확인할 수 없는 것으로 나타났고 추가적인 실험이 필요한 것으로 사료되었다.

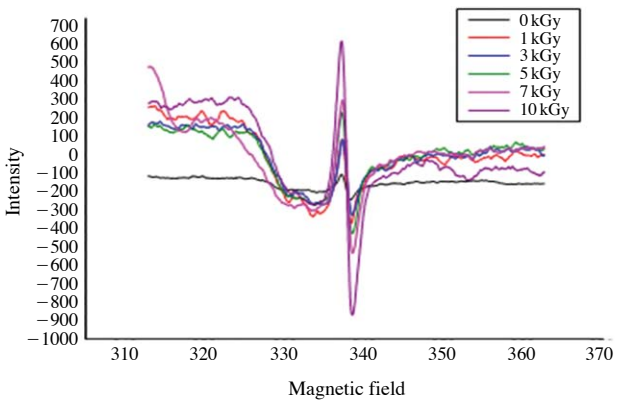

Fig. 1. Electron spin resonance radical spectra of gamma-irradiated dried apples.

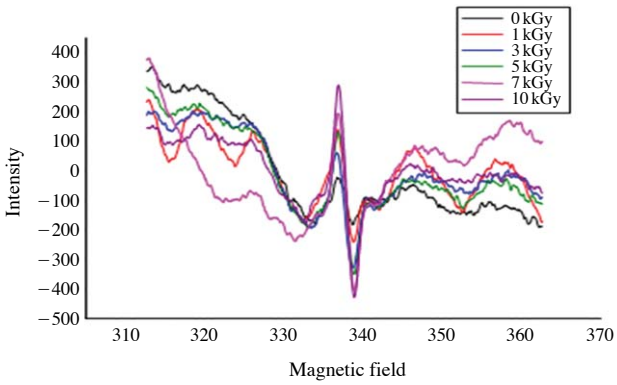

Fig. 2. Electron spin resonance radical spectra of gamma-irradiated dried persimmons.

결 론

본 연구는 국내 방사선 조사가 허용되지 않은 건조과일을 대상으로 PSL, TL 및 ESR 특성을 분석하여 적용가능성 및 검지체계 확립에 필요한 기초 자료를 제공하고자 실험을 실시하였다. 동결건조 사과와 감에 1, 3, 5 ,7 및 10 kGy로 조사한 후 검지특성을 분석한 결과 PSL의 경우 동결건조 사과는 모든 조사구에서 700 counts/60 s보다 낮게 나타났으며 동결건조 감의 경우 3 kGy 이상 조사된 실험구에서 700 ~ 5,000 counts/60 s의 intermediate 범위를 보였다. TL의 경우 모든 실험구에서 TL ratios (TL_1/TL_2)가 0.13에서 2.05으로 나타나 방사선 조사 유무 예

측이 가능한 것으로 나타났다. ESR 분석 결과 방사선 조사에 따른 unspecific central ESR signal 형태는 확인할 수 있었으나 방사선 조사 유무를 예측하는 데 어려움이 있는 것으로 판단하였다. 즉, 동결건조 과일의 방사선 검지방법으로는 TL 검지법이 가장 적절한 것으로 판단하였다.

사 사

본 연구는 2013년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 및 농림축산식품부 고부가가치식품기술개발 사업을 통해 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

ACSH. 2003. Irradiation Foods. American Council on Science and Health, pp. 5-50.

Bhatti IA, Kim BK, Kim MY, Lee JE, Kim HK and Kwon JH. 2008. The screening and/or identification of different types of irradiated eggs by analyzing photostimulated luminescence and thermoluminescence. *Food Control*. **19**:87-591.

Chung HW and Kwon JH. 1998. Detection of irradiation treatment for seasoned-powdered foods by thermoluminescence measurement. *Korea J. Food Sci. Technol*. **30**:509-516.

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.

European Committee for Standard. 1997. Detection of irradiated food which silicate minerals can be isolated, Method by thermoluminescence. English version of DIN EN 1788.

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.

European Committee for Standard. 2002. Detection of irradiated food using photostimulated luminescence English version of DIN EN 13751.

FAO/WHO CODEX STAN. 2003. General Codex Methods for The Detection of Irradiation Foods, CODEX STAN 231-2001, Rev. 1.

Goodman BA, McPhail DB and Duthie DML. 1989. Electron spin resonance spectroscopy of some irradiated food stuffs. *J. Sci. Food Agric*. **47**:101-111.

Han IJ, Yoon YM, Choi SJ, Song BS, Kim JK, Park JH, Lee JW, Kim JH, Kim KH, Cho TY, Yoon HS, Han SB, Lee JG, Kim JM and Lee MH. 2012. Detection of Gamma-irradiated Imported Foods (Perilla seeds, Almonds, and Soybeans) by Using PSL, TL, and ESR. *J. Radiation Industry* **6**(4):305-310.

IAEA. 2006. Database on approvals for irradiation food (supplement). *Food Envir. Prot. Newsletters* **9**:22-59.

KFDA. 2008. Korea Food Standard Code. Korea Food and Drug Administration, 2-1-9-2-1-10.

Kominami S and Riesz P. 1976. Letter: ESR studies of gamma-irradiated wet DNA. *Radiat Res*. **67**:173-177.

Kwon JH. 2007. Current status of food irradiation in Korea. *Food Irradiation (Japan)* **42**:35-42.

Kwon JH, Chung HW, Kim BK, Ahn JJ, Kim GR, Jo DJ and An KA. 2011. Research and Application of Identification Methods for Irradiation Foods. *Safe Food* **6**:11-27.

Kwon JH, Kim MY, Kim BK, Chung HW, Kim TC and Kim SJ. 2006. The detection of irradiation composite seasoning foods by analyzong photostimulated luminescence (PSL), electron spin resonance (ESR) and thermoluminescence (TL). *Korean J. Food Preserv*. **13**:55-60.

Raffi JJ and Benzaria SM. 1993. Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiat. Steril*. **1**:281-304.

Rozhkov SP and Goriunov AS. 2006. Measurement of specific surface energy of protein hydration shell using ESR of spin label. *Biofizika*. **51**:236-241.

Schreiber GA. 1996. Thermoluminescence and photostimulated luminescence techniques to identify irradiated foods. pp. 121-123. *In*: Detection Methods for Irradiated Foods (McMurray CH, Stewart EM, Gray R and Pearce J *eds*.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Manuscript Received: December 15, 2013
Revised: May 30, 2014
Revision Accepted: May 30, 2014