Journal of Radiation Industry 6 (2) : 119~123 (2012)

PSL과 ESR 분석에 의한 건조수산물의 방사선 조사 여부 판별 특성 연구

송범석 · 한인준 · 윤영민 · 최수정 · 김재경 · 박종흠 · 정일윤
이주운 · 김병근[1] · 김규헌[2] · 김재훈*

한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [1]농심식품안전연구소
[2]식품의약품안전평가원 식품감시과학팀

Detection Properties of Irradiated Dried Seafoods Using PSL and ESR

Beom-Seok Song, In-Jun Han, Young-Min Yoon, Soo-Jeong Choi,
Jae-Kyung Kim, Jong-Heum Park, Il-Yun Jeong, Ju-Woon Lee, Byeong-Keun Kim[1]
Kyu-Heon Kim[2] and Jae-Hun Kim*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea
[1]*Food Safety Research Institute, NONGSHIM Co., Seoul 156-709, Korea*
[2]*Scientific Food Investigation Team, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongwon 363-700, Korea*

Abstract - The detection properties of gamma-irradiated (0～10 kGy) dried seaweed, dried shrimp, and seasoned dried filefish were investigated by photo-stimulated luminescence (PSL) and electron spin resonance (ESR). PSL could be used as a detection method on irradiated dried seaweed and dried shrimp as they showed photon counts greater than 5,000 counts/60 s (positive) in the irradiated samples with doses above l kGy. However, PSL could not be applied to detect irradiated seasoned dried filefish, because gamma-irradiated sample at 10 kGy even yielded photon counts less than 700 counts/60 s (negative). The ESR spectroscopy for only dried shrimp revealed specific signals derived from free radicals captured in the shell of shrimp. As a result, it is considered that PSL or ESR methods for detection of gamma-irradiated dried shrimp and only PSL can be used to detect gamma-irradiated seaweed. Furthermore, it is considered that hydrocarbon analysis of seasoned dried filefish containing fat by GC/MS and Thermo Luminance (TL) analysis of dried seaweed should be studied for detection of irradiation.

Key words : PSL, ESR, Dried seafoods, Detection, Gamma irradiation

* Corresponding author: Jae-Hun Kim, Tel. +82-63-570-3205,
Fax. +82-63-570-3207, E-mail. jaehun@kaeri.re.kr

서 론

건조수산물은 어류, 패류 또는 해조류 등의 수산물을 건조하여 저장성을 높인 식품으로 식품공전에서는 건포류로 분류되어 유통되고 있다(KFDA 2010). 국내에서 유통되는 건조수산물의 무역동향에서 수출금액은 2008년 9,355만 달러, 2009년 8,096만 달러 그리고 2010년에는 10,572만 달러이며, 수입금액은 2008년 7,723만 달러, 2009년 6,427만 달러 그리고 2010년에는 11,022만 달러로 건조수산물에 대한 무역량은 지속적으로 증가하고 있는 추세이다(Ministry for Food Forestry and Fisheries 2011). 건조수산물의 품목별 수출입량 차이는 있으나 건조수산물에 대한 무역량의 증가는 교역과정에서 위생학적 안전성과 변질에 따른 손실 등으로 인해 다양한 문제가 발생할 가능성이 높아지게 된다. 특히 쥐치포의 경우 대부분이 베트남, 중국, 태국, 일본 등의 국가에서 생산 및 제조하여 수입되고 있으며(Korea Customs Service 2008), 수입된 쥐치포는 원산지에서의 비위생적인 제조 및 운송 등으로 인해 위생학적인 문제가 발생되어 2007년 12월 국내 유통 중인 수입산 쥐치포에서 황색포도상구균과 살모넬라균의 검출은 소비자의 불안감을 초래하기도 하였다(Korea Consumer Agency 2007). 또한 건조미역은 수확된 미역을 자연 또는 열풍 건조를 통해 가공된 것으로 이후 여타의 가공 공정을 거치지 않기 때문에 포장 및 유통 단계에서 위해미생물에 오염될 가능성이 높아 제품의 출하 직전 위생처리가 매우 중요시된다. 이와 함께 건조수산물은 수분함량이 낮아 고온고압 등의 기존의 살균 방법으로 위해미생물을 제어하기 어려운 기술적 제약을 받게 된다.

한편, 방사선 조사 식품은 FAO, IAEA, WHO, FDA 등의 국제기구와 선진 여러 나라에서 이 기술의 건전성과 경제성을 확인하여 현재 39개국 40여 식품군에서 230여 품목이 각국에서 허가 및 이용하고 있으며, 특히 제품을 포장한 상태에서 연속적으로 조사 처리가 가능하여 살균처리 후 재포장에 따른 2차 오염을 방지할 수 있어 건조수산물과 같이 건조된 식품의 위생화에 매우 효과적이다(Woods and Pikaev 1994; Byun and Lee 2003). 아울러 방사선 조사된 건조수산물의 교역 및 유통관리를 위해서는 방사선 조사 여부를 확인해야만 하며 이와 관련한 연구의 필요성이 부각되고 있는 실정이다(Kwon *et al*. 2000).

방사선 조사 식품의 확인시험법은 조사된 식품에서 발생되는 물리학적, 화학적 및 생물학적 변화와 관련한 다양한 연구 결과를 바탕으로 국제적으로 Codex (FAO/WHO CODEX STAN 2003) 및 CEN (IAEA 1991) 규정을 이용하고 있으며, 우리나라에서는 방사선 조사 허가 식품 26개 품목에 대해서 물리적 검지법과 화학적 검지법을 고시하고 있다(KFDA 2010). 그러나 허가 외 식품에 대한 방사선 조사 확인시험법과 관련하여 국내 유통 중인 건조 수산물에 대한 연구는 감마선 조사에 따른 국내산 말쥐치포와 오징어포(Yim 1985), 조미오징어(Kwon *et al*. 2004), 건멸치류(Noh *et al*. 2002), 북어의 품질 및 검지 특성(Noh and Kwon 2004), 건톳, 건홍합 및 마른김(Choi *et al*. 2010)에 관한 연구가 있을 뿐 건조미역, 건조새우 및 조미쥐치포에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 건조수산물의 위생화를 위해 방사선 조사가 필요한 건조미역, 건조새우 및 조미 쥐치포를 광자극발광법과 전자스핀공명 분석을 통하여 방사선 조사 여부의 판별 가능성을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용된 시료는 건미역, 건새우 및 조미 쥐치포는 가공업체(Ocheon Co., Yeosu, Cheonam, Korea)에서 공급받아 믹서기(Hanil Co., Incheon, Korea)를 이용하여 분말화한 후 실험에 사용하였다. 방사선 조사 확인시험법은 물리적 검사법인 광자극 발광(photo-stimulated luminescence, PSL) 및 전자스핀공명(electron spin resonance, ESR)법을 적용하였다.

2. 감마선 조사

건조미역, 건조새우 및 조미 쥐치포에 대한 감마선 조사는 선원 11.1 pBq, Co-60 감마선 조사시설(IR-70 gamma irradiator, MDS Nordion, Canada)을 이용하였다. 흡수선량(선량률 10 kGy h^{-1})은 건조미역과 건조새우가 1, 5, 7 및 10 kGy, 조미쥐치포가 1, 3, 5, 7 및 10 kGy이 되도록 조사하였다. 조사 후 총 흡수선량 확인은 alanine dosimeter (Ceric cerous dosimeter, Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하였다. Dosimetry 시스템은 국제원자력기구(IAEA)의 규격에 준용하여 표준화한 후 사용하였다.

3. 광자극 발광 (PSL) 분석

PSL 분석은 CEN 방법(2002) 및 KFDA 방법(2009)에 준하여 PSL system (Serial 0021, SURRC, Scottish universities research & Reactor Centre, London, UK)을 사용하여

빛이 차단된 장소에서 photon count를 측정하였다. 분석 조건은 cycle time 1초, cycle 횟수 60, dark count 24±2.4, light count 22±1.3 범위에서 실시하였다. 측정된 결과의 판정에서 700 counts/60 s 이하(lower threshold value, T1) 이면 음성시료(negative), 5,000 counts/60 s 이상(upper threshold value, T2)이면 양성시료(positive), T1과 T2의 중간 값(intermediate)이면 조사여부 판정 불가 시료로 분류하였다(KFDA, 2009). 모든 시료는 각 3회의 실험을 진행하여 방사선 조사 여부를 판별하였다.

4. 전자스핀공명 (ESR) 분석

ESR 분석을 위한 시료의 전처리 및 측정은 CEN 방법(2002) 및 KFDA 방법(2009)에 준하여 실험하였다. 즉, 시료는 각 부위에 따라 일정 크기로 절단하여 18~24시간 동결건조 후 수분과 단수명 ESR center를 제거하고 수분 함량 5% 이내로 건조된 시료를 분석용 시료로 사용하였다(EN 2009; KFDA 2009). ESR 측정 후 판정은 분석을 위해 전 처리된 시료 일정량(0.1 g)을 ESR quartz tube에 충진하고 ESR/EPR spectrometer (JES-TE300, Jeol Co., Tokyo, Japan)에 의해 분석하였다. 즉, microwave frequency 9.4 GHz, microwave power 0.4 mW & 5.0 mW, magnetic center field 327±5 mT, modulation 100 kHz, time constant 0.03 sec, sweep time 0.5 min 등의 조건으로 radiation-induced free radical (cellulose radical, sugar radical, hydroxyapatite radical) 농도를 분석하여 screening 하였다. Cellulose 및 sugar 함량에 따른 free radical 검출여부 및 신호강도를 모니터링 하여 함량에 따른 signal 검출한계를 설정하였다.

결과 및 논의

1. 건조수산물의 광자극 발광 분석

건조미역, 건조새우 및 조미 쥐치포의 PSL 측정 결과는 Table 1에 나타내었다. 건조새우 및 건조미역의 경우 방사선 조사 선량의 증가에 따라 photon count 수치가 증가하여 최소 조사 선량인 1 kGy 방사선 조사구에서도 모두 양성인 것으로 확인되었다. 현재 건조 수산물에 대한 식품의 방사선 조사 기준은 없으나, 향후 이에 대한 기준이 1 kGy 이상으로 적용될 경우 PSL 방법을 이용한 조사 여부 판별이 가능할 것으로 생각된다. 조미 쥐치포의 경우 10 kGy의 방사선 조사에도 불구하고 모두 음성으로 확인되어 PSL 분석법의 적용이 불가능한 것으로 확인되었다. 이러한 조미 쥐치포의 결과는 Choi *et al.* (2011)의 톳, 문어 및 참치 자숙액에 있어 PSL 방법의 적용 가능성이 낮은 것으로 나타난 결과와 유사하였다. 따라서 PSL 방법을 적용할 경우 건조새우 및 건조미역의 방사선 조사 여부는 확인이 가능하였으나, 조미 쥐치포에 대해서는 TL 또는 GC/MS를 이용한 hydrocarbon 분석 방법 등을 이용하여 추가적으로 검지 가능성에 대

Table 1. Photo-stimulated luminescence (PSL) signal intensity for dried seaweed, dried shrimp, and seasoned dried filefish gamma-irradiated at different doses

Samples	Irradiation dose (kGy)	PSL photon counts (counts/60 sec)		
		1	2	3
Dried seaweed	0	346.0±27.0 (−)[a]	297.0±7.0 (−)	281.0±14.0 (−)
	1	1,389,201.0±89,231.5 (+)	1,417,847.0±102,377.5 (+)	1,668,143.0±43,586.9 (+)
	5	3,292,025.3±291,082.8 (+)	3,527,835.7±250,800.8 (+)	3,774,679.0±373,149.0 (+)
	7	3,775,864.0±52,945.3 (+)	4,059,362.7±260,698.9 (+)	4,202,855.0±80,120.6 (+)
	10	4,282,230.0±85,656.5 (+)	4,945,234.7±632,366.8 (+)	5,644,551.0±551,827.1 (+)
Dried shrimp	0	555.5±125.5 (−)	542.5±25.5 (−)	536.5±66.5 (−)
	1	141,013.3±33,259.4 (+)	212,251.0±34,731.0 (+)	420,317.0±333,161.8 (+)
	5	398,689.7±167,623.6 (+)	555,233.0±46,634.3 (+)	569,045.0±81,266.3 (+)
	7	532,619.7±269,604.8 (+)	593,555.3±403,957.7 (+)	696,165.3±411,158.5 (+)
	10	282,666.7±54,454.3 (+)	528,888.3±123,941.1 (+)	674,891.0±320,716.6 (+)
Seasoned dried filefish	0	−	−	291±47 (−)
	1	−	−	344±47 (−)
	3	−	−	469±49 (−)
	5	−	−	453±48 (−)
	7	−	−	698±51 (−)
	10	−	−	608±50 (−)

Mean±standard deviation (n=3).
[a]Threshold value: T1=700 (non-irradiated), T2=5000 (irradiated), (−) <T1, T1<(M)<T2, and (+)>T2.

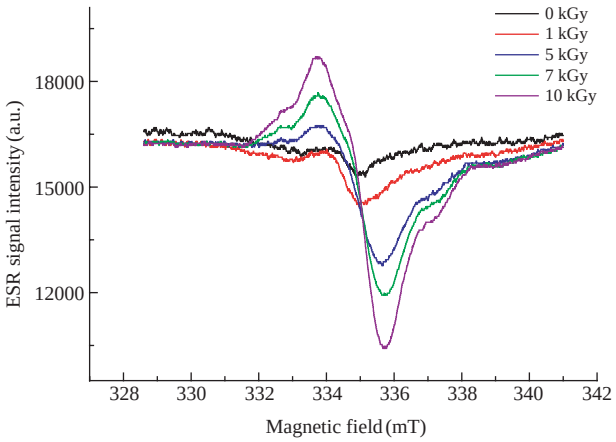

Fig. 1. Typical ESR spectra of dried shrimp gamma-irradiated at different doses.

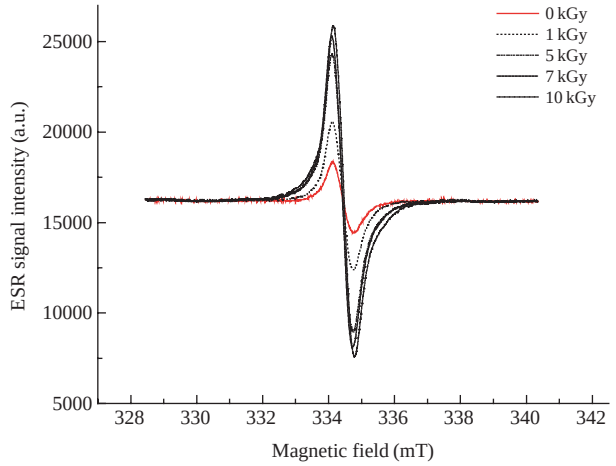

Fig. 2. Typical ESR spectra of dried seaweed gamma-irradiated at different doses.

한 실험이 요구될 것으로 사료된다.

2. 건조수산물의 전자공명스핀 분석

건조미역, 건조새우 및 조미 쥐치포에 대한 ESR 분석 결과를 Figs. 1～3에 나타내었다. 식품은 대부분 수분함량에 따라 생성된 radical이 빠르게 중화되며, 뼈와 같은 건조물 중의 식품성분과 포장 재료에서는 radical이 상대적으로 느리게 중화된다(Raffi and Benzaria 1993). 건조새우(Fig. 1)의 경우 뼈를 함유한 시료에서 발견되는 hydroxyapatite ESR signal이 나타났으며, 마찬가지로 조사선량의 증가에 따라 ESR signal 강도가 증가되는 것으로 확인되어 ESR 분석법 적용이 가능할 것으로 판단되었다. 그러나 건조미역(Fig. 2)과 조미 쥐치포(Fig. 3)의 경우에 단일 signal의 형태로 ESR 분석법의 적용이 불

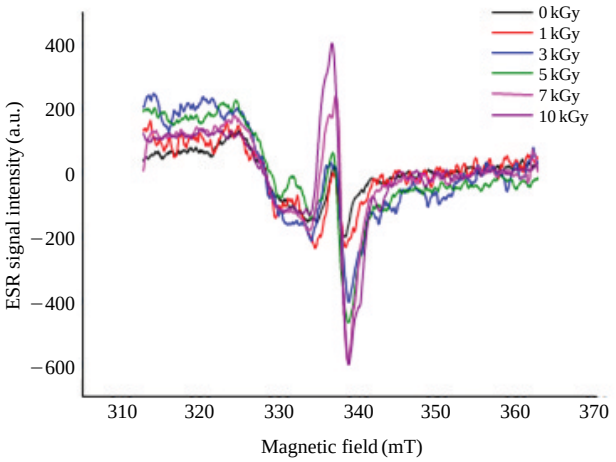

Fig. 3. Typical ESR spectra of seasoned dried filefish gamma-irradiated at different doses.

Table 2. Feasible screening methods for detection of gamma-irradiated dried shrimp, dried seaweed, and seasoned dried filefish

Samples	Detection methods	
	PSL	ESR
Dried shrimp	○ [1)]	○
Dried seaweed	○	− [2)]
Seasoned dried filefish	−	−

[1)]It can be used as a screening method for detection of irradiated sample
[2)]It can not be used as a screening method for detection of irradiated sample

가능할 것으로 사료된다. 이러한 결과의 차이는 성분 또는 수분함량의 차이에 의해 radical의 생성에 영향을 주는 다양한 인자들로 인한 결과로 알려져 있다(Rozhkov and Goriunov 2006). 본 연구결과를 통해서는 건조새우만이 ESR을 이용하여 조사 여부 확인이 가능할 것으로 판단된다.

3. 건조수산물에 대한 방사선 조사 확인시험법 적용 여부

건조미역, 건조새우, 조미 쥐치포에 대한 PSL 및 ESR 분석결과를 바탕으로 방사선 조사확인 시험법 적용 가능여부를 Table 2에 나타내었다. 결과에서 확인된 바와 같이 건조새우의 경우 물리적 분석방법인 PSL 및 ESR 모두 적용이 가능한 것으로 나타났으며, 건조미역의 경우 ESR을 제외한 PSL방법의 적용이 가능한 것으로 확인되었다. 그러나 조미 쥐치포에 있어서 PSL 및 ESR의 경우 적용이 어려울 것으로 판단되었다. 한편 조미 쥐치포의 경우 조미에 의한 지방의 함량이 높으므로 GC/MS를 이용한 hydrocarbon 분석을 통해 방사선 조사여부 확

인에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 아울러 열발광 특성을 이용한 Thermo luminance (TL) 방법을 이용하여 적용가능성에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

결 론

건조수산물에 대한 방사선 조사 여부를 판별하기 위해 건조미역, 건조새우 및 조미 건조쥐치포에 대한 방사선 조사 여부 판별 특성을 각각 조사 선량을 달리하여 감마선 조사 후 PSL과 ESR을 이용하여 분석하였다. PSL의 경우 건조새우와 건조미역에 있어서 최소 선량(1 kGy)에서도 photon count가 5,000 이상으로 확인되어 방사선 조사 여부를 판별할 수 있었으나, 조미 쥐치포의 경우 10 kGy 조사구에서도 photon count가 700 미만으로 나타나 PSL 방법을 통한 방사선 조사된 조미 건조쥐치포의 screening은 불가능한 것으로 확인되었다. ESR 분석 결과에서는 건조새우에서만 조사 선량의 증가에 따른 강도의 증가와 함께 ESR signal이 확인되었다. 본 연구 결과를 통하여 건조새우는 PSL과 ESR 방법으로 적용이 가능하였으며, 건조미역은 PSL 방법만이 적용 가능한 것으로 확인되었다. 한편 조미 쥐치포의 경우 조미에 의한 지방의 함량이 높으므로 GC/MS를 이용한 hydrocarbon 분석과 건조미역은 Thermo luminance (TL) 분석을 통한 추가적인 확인 시험법 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 원자력연구개발사업 및 2011년도 식품의약품안전청 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(KFDA-11162식품안047)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Byun MW and Lee JW. 2003. Application of irradiation technology for food safety and security. *Food Sci. Ind.* **36**:25-41.

Choi JI, Kim HJ, Kim JH, Ahn DH, Chun BS and Lee JW. 2010. Application of gamma ray irradiation to the microbiological safety of dried seafood products. *Kor. J. Fish Aquat. Sci.* **43**:169-173.

Choi JI, Kim YJ, Kim JH and Lee JW. 2011. Identification of irradiated seafood cooking drips using various detection methods. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **40**:1569-1574.

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 irradiated foods, CODEX STAN 231-2001, Rev. 1.

IAEA. 1991. Analytical detection methods for irradiated foods, A review of current literature, IAEA-TECDOC-587.

KFDA. 2010. Food Code. Munyoungsa, Seoul, Korea.

Korea Consumer Agency. 2007. Survey of imported dried fish and shells safe, Executive Director of Consumer Safety Center, Consumer Safety Bureau.

Kwon JH, Chung HW and Kwon YJ. 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, Daejon, 13 October, pp. 209-254.

Kwon JH, Kausar Y, Noh JE, Warrier SB, Venugopal V, Karani M, Artik A, Bhushan B, Byun MW, Kim SJ, Kim KH and Kim KS. 2004. Inter-country transportation of irradiated dried Korean fish to prove its quality and identity. *Radiat. Phys. Chem.* **71**:81-85.

Ministry for Food Forestry and Fisheries. 2011. Agriculture Agricultural & Forestry Statistical Yearbook, Gwacheon, Korea.

Noh J and Kwon JH. 2004. The quality and thermoluminescence properties of dried pollack during storage following irradiation. *Korean J. Food Sci. Technol.* **36**:711-716.

Noh JE, Byun MW and Kwon JH. 2002. Quality and thermoluminescence properties of γ-irradiated boiled-dried anchovies during storage. *Korean J. Food Preserv.* **9**:19-27.

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

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

Woods RJ and Pikaev AK. 1994. Applied radiation chemistry: Radiation Processing. Wiley Science, New York, USA, pp. 50.

Yim KY. 1985. Sterilization and storage of dried fishes by irradiation. *Korean Home Econo. Associa.* **23**:37-43.

Manuscript Received: March 31, 2012
Revised: April 13, 2012
Revision Accepted: April 23, 2012