J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.
28(4), 882~885(1999)

한국식품영양과학회지

ESR Spectroscopy에 의한 전자선 조사 건조 채소의 검지와 흡수선량 예측

정형욱 · 권중호†

경북대학교 식품공학과

Detection and Absorbed-Dose Estimation of Electron Beam-Irradiated Dried Vegetable Using ESR Spectroscopy

Hyung-Wook Chung and Joong-Ho Kwon†

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

Abstract

Along with the increasing demands for food irradiation technology, proper detection methods for controlling irradiated foods are required. Dried vegetable(*chunggyungchae*), which is permitted to be irradiated in Korea, was subjected to a detection study by ESR spectroscopy. Pre-established threshold value was successfully applicable to the detection of 50 coded unknown samples of dried clean vegetables, both nonirradiated and electron beam-irradiated. Three calibration curves obtained from the samples irradiated at 2.5~15 kGy were not practically adopted to estimate actual absorbed doses ranging from 4 to 7 kGy.

Key words: irradiated dried vegetable, ESR spectroscopy, detection

서 론

최근 방사선 조사식품의 검지방법에 대하여 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 식품조사기술의 잇점이 객관적으로 인정되기 때문이라 생각된다(1). 식품 및 식품관련 품목의 방사선 조사는 현재 40여 개국에서 사용이 허가되어 있고, 선진국과 개발도상국을 포함한 30여 개국에서 상업적으로 방사선 조사식품이 생산되고 있다(2,3). 따라서 방사선 조사식품이 본격 생산되는 현 시점에서 소비자들이 방사선 조사식품을 잘 이해하고 정확한 판단을 내릴 수 있게 하기 위해서는 식품조사에 관한 정확하고 포괄적인 정보와 방사선 조사식품을 직접 경험해 볼 수 있도록 기회를 제공하여야 한다. 소비자들에게 식품조사에 관한 정확한 정보를 제공하였을 때 소비자들은 확신을 가지고 방사선 조사식품을 선택할 것이라는 사실이 증명되고 있다(4). 방사선 조사식품을 기피하려고 하는 소비자들은 방사선 조사식품의 표시(labeling)와 관계 당국의 규제강화를 요구하게 된다. 방사선 조사식품의 표시규정 준수는 신뢰성 있고 정확한 검지방법(detection method)의 활용으로 가능할 것이다.

따라서 방사선 조사기술의 정착과 조사식품의 원활한 유통 · 교역을 위해서는 검지방법의 실용화가 필수적이라 할 것이다(5). 이러한 필요성은 방사선 조사식품에 대한 각 국가의 허가품목이 다르고 또한, 허가기준도 상이할 수 있기 때문에 국가간 교역에 있어서는 관련 규정의 harmonization과 검지기술의 표준화도 요구된다. 조사식품에 대한 검지방법의 적용은 자국내 식품조사의 규제와 시장보호 및 수입식품의 관리를 가능하게 할 것이다. 따라서 실용성이 있는 검지 · 확인 기술의 개발 연구가 시급히 요구되고 있다.

방사선 조사식품을 검지하는 방법 중에서 방사선 조사로 인하여 식품 중에 생성된 free radical을 측정하는 방법인 electron spin resonance(ESR) spectroscopy의 실용가능성이 가장 높다(6). 이 방법은 뼈를 포함하고 있는 식품(가금류, 어류), 껍질을 포함하고 있는 식품, 과실류, 향신료, 향초류, 건조버섯 등에 이용되고 있으며(7-9), 식품의 종류마다 생성된 radical이 다르기 때문에 특이한 ESR signal을 나타낸다. 최근의 연구에서 이 방법이 특정한 방사선 조사식품을 검지하는데 신속하고 간단하며 감도가 높은 기술이라는 것을 보여주었다(8,10). 또한 이러한 연구들은 ESR signal이 비교적 안정하고 선량에 의존적이어서 흡수선량의 예측에 이용될 수 있을 것이라는 가능성을 제시하고 있다.

본 연구는 국내에서 감마선 조사가 허가된 식품 중 현

†To whom all correspondence should be addressed

재 상업적으로 조사되고 있는 건조 청경채를 대상으로 하여 또다른 조사선원(irradiation source)인 전자선(electron beam)의 조사 여부 확인과 흡수선량 예측 가능성을 ESR spectroscopy에 의해 시험 적용해 보았다.

재료 및 방법

시료

본 실험에 사용된 시료는 국내에서 ^{60}Co 감마선 조사가 허가된 건조 채소류 중 건조 청경채를 유통되고 있는 상태로 구입하여 실험에 사용하였다.

시료의 전자선 조사

시료의 전자선조사는 electron-beam processing facility (S중공업중앙(연))를 이용하여 가속전류 3.13~9.40mA, beam dimension(98cm(L)×7.5cm(W)), table speed 16.7~33.3cm/sec 등으로 하여 실온에서 0.63 Gy · sec^{-1}의 선량률로 2.5~15 kGy의 총 흡수선량(±3.4 %)을 얻도록 하였으며, 흡수선량의 확인은 cellulose triacetate dosimeter (Fuji film Co., Japan)를 사용하였다. 이상과 같이 조사된 시료는 대조시료와 함께 분말상태로 만들어 PVC 용기에 밀봉하여 실온에서 보관하였으며 조사 후 실온에서 24시간 경과된 시료를 측정하였다.

ESR 측정

전자선이 조사된 시료를 그대로 분말화한 다음 24시간 동안 건조하여 수분과 단수명 ESR center를 제거하였다(2,10). Stewart 등(11)의 방법을 응용하여 정선된 분말시료 일정량을 ESR tube에 충진하고 Bruker ESP300 spectrometer를 사용하여 microwave frequency 9.7 GHz, magnetic centerfield 3480 G, microwave power 5.0mW, modulation amplitude 4.14 G, time constant 10.2 ms, scan time 3 min의 조건으로 반복 측정하였다. 이때 비조사 대조시료와 전자선 조사시료의 spectra를 각각 측정하여 전자선 조사에 의해 유래된 free radical peak를 확인하고 signal strength를 측정하였다.

ESR threshold value 설정 시험

ESR 측정시료에 대한 전자선 조사 여부 확인을 위한 threshold value 설정시험은 먼저, 전자선 조사(2.5 kGy) 전후의 분말시료(n=20)에 대하여 signal intensity(peak-to-peak height)를 구한 다음, 비조사 시료의 평균 signal intensity로 각 측정치를 나누는 방법(12)으로 전자선 조사 여부를 확인하기 위한 ESR threshold value로 설정하였다.

미지시료의 조사여부 확인 시험

본 실험에서 예비 설정된 ESR 검지법의 신뢰도를 확인하기 위하여 blind test의 일환으로 S중공업중앙연구소로부터 무작위로 번호를 표기한 다수의 건청경채 미지시료(unknown sample)를 받아서 1차 검지를 실시하고, 그 결과를 미지시료 제공기관에 통지하여 조사 여부에 대한 검지 결과를 확인하였다.

흡수선량 예측 시험

식품에 대한 전자선 조사 여부 확인 뿐만 아니라, 실제 전자선 조사선량(흡수선량, absorbed dose)을 시험 예측하고자 하였다. 건청경채(n=5)를 대상으로 2.5~15 kGy의 전자선을 조사한 다음, 이들 시료의 ESR signal intensity를 측정하여 dose-effect curve를 작성하고 3가지 회귀식을 도출하였다. 또한 흡수선량의 예측시험에서는 미지시료 검지 시험에 사용된 건청경채 (n=10)를 대상으로 하여 이들 시료의 ESR signal intensity 측정값을 회귀식에 대입함으로써 1, 2, 3차 회귀식의 적용가능성을 확인하였다(13).

실험결과 분석

각 시료별 ESR 측정은 2회 반복 이상으로 실시하였으며, 측정결과는 Origin(14)에 의해서 분석하였다.

결과 및 고찰

시료의 ESR 특성

건청경채 시료의 ESR signal에서 g-value는 2.0012와 2.0089로 나타났으며, signal intensity와 조사선량 간에는 직선적인 정(+)의 상관관계를 보여주었다(Fig. 1). 비조사구의 ESR signal은 특이한 peak를 나타내지 않은 형태를 나타낸 반면, 전자선 조사구는 건청경채 시료 특유의 ESR signal을 나타내었고, 이 signal의 강도는 선량에 의존적으로 증가하였다(R^2=0.9584).

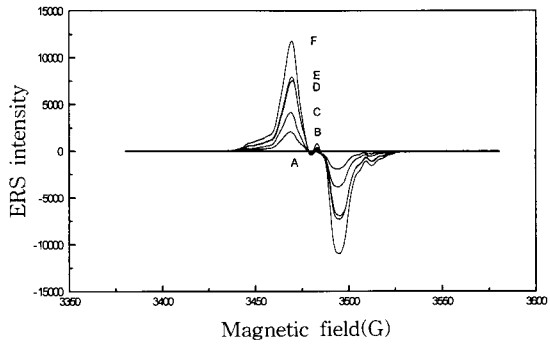

Fig. 1. ESR spectra derived from dried *chunggyungchae* with increasing doses following electron-beam irradiation.
A: control, B: 2.5 kGy, C: 5.0 kGy, D: 7.5 kGy, E: 10 kGy, F: 15 kGy.

ESR threshold value 설정

비조사 및 2.5 kGy(상업적 최저 범위 선량으로 간주)로 처리된 건청경채 시료(n=20)를 대상으로 ESR signal intensity를 각각 측정하고 ESR threshold value를 산출하였다. 즉, Table 1과 같이 비조사 시료들의 ESR threshold value 최대값은 1.45이었고, 전자선 조사된(2.5 kGy) 시료의 최저값은 20.35로 대단히 큰 차이임을 알 수 있었다. 그리하여 미지시료에서 측정값이 1.45보다 작을 경우에는 전자선 조사되지 않은 것으로 간주하고, 20.35보다 클 경우에는 전자선 조사된 것(2.5 kGy 이상)으로 판단할 예정이다.

ESR 측정에 의한 미지시료 확인

이상에서 설정된 비조사구와 전자선 조사구에 대한 ESR threshold value를 바탕으로 미지시료에 대한 조사여부 확인시험(blind test)을 실시하였다. 제공된 50개의 건청경채 분말 미지시료를 대상으로 ESR 측정을 실시하고 각각의 ESR signal intensity를 산출하였다. Table 2는 전자선 조사된 미지시료의 ESR 측정 결과를 나타내었으며, 이들을 본 실험에서 설정한 threshold value (비조사군 max. 1.45, 조사군 min. 20.35)를 적용하여 조사여부를 판정하여 보았다. 그 결과 50개의 전자선 조사 미지시료 중 36개 시료의 ESR intensity는20.35보다 크게 나타나 전자선 조사된 것으로 판정하였고, 나머지 14개 미지시료는 ESR intensity가 1.45보다 작아서 전자선 조사되지 않은 것으로 판정하였다. 이 판정 결과는 미지시료 제공기관에 보내 전자선 조사 기록과 대조하여 보았을 때 100%의 판정/검지 정확도가 인정되었다.

Table 1. ESR intensity of dried *chunggyungchae* (n=20) before and after electron-beam irradiation

Sample No.	ESR Signal intensity[1]	
	Pre-irradiation	Post-irradiation[2]
1	1.02	22.46
2	0.91	22.58
3	0.88	20.35
4	0.90	23.69
5	0.98	24.27
6	0.98	24.24
7	0.92	22.70
8	0.93	24.39
9	0.95	24.31
10	1.18	24.56
11	0.86	22.39
12	1.18	24.90
13	0.97	24.98
14	0.91	23.51
15	1.07	20.88
16	0.91	30.26
17	0.91	22.41
18	1.05	26.25
19	1.45	24.33
20	0.85	22.23

[1]Each signal intensity/mean signal intensity of non-irradiated samples.
[2]2.5 kGy.

Table 2. ESR intensity of electron beam-irradiated dried *chunggyungchae* for blind test[1]

Sample No.	ESR intensity	Sample No.	ESR intensity
1	0.82	26	66.01
2	0.98	27	60.86
3	60.29	28	0.99
4	1.12	29	74.44
5	60.59	30	109.80
6	113.77	31	1.05
7	110.36	32	0.86
8	0.92	33	107.29
9	74.44	34	101.94
10	110.56	35	0.95
11	107.44	36	1.12
12	65.05	37	102.93
13	0.86	38	110.90
14	128.64	39	1.19
15	60.29	40	109.38
16	109.15	41	52.84
17	60.62	42	106.18
18	62.76	43	0.97
19	1.01	44	103.63
20	101.79	45	64.77
21	67.23	46	109.24
22	1.20	47	105.74
23	106.30	48	61.97
24	61.63	49	122.79
25	61.75	50	60.51

[1]Each signal intensity/mean signal intensity of non-irradiated samples.

ESR 측정에 의한 흡수선량 예측

미지시료의 검지시험에 사용된 건청경채(n=10)을 대상으로 ESR 측정 데이터를 Table 3의 3가지 예측모델식(R^2=0.9584~0.9733)에 대입하여 보았다. 먼저 1차회귀식을 적용해서 건청경채(4 kGy, 7 kGy)의 흡수선량을 예측하여 본 결과, 6.78±0.59 kGy 및 11.85±0.35 kGy의 선량으로 예측되었다. 2차회귀식의 경우에는 6.15±0.62 kGy 및 11.83±0.45 kGy로 예측되었고, 3차회귀식을 적용한 경우에는 예측값이 6.14±0.63 kGy와 11.90±0.45 kGy로 나타났다(Table 4). 이상의 결과에서 볼 때 4 kGy와 7 kGy의 흡수선량에서 2차회귀식이 가장 근사한 값을 보였으나 적용가능성에는 아직 문제가 있는 것으로 나타났다. Gray와 Stevenson(3)은 ESR을 이용하여 방사선 조사된 칠면조 고기를 대상으로 행한 실험에서 조사선량을 0, 3, 5, 7 kGy로 하여 1차회귀식에 의해 선량을 예측하였을 때 95% 수준에서 유의성이 인정되었다고 보고하였다. 그리고 Desrosiers와 Simic(15), Lea 등(16)은 10 kGy 이하의 선량에서는 조사선량과 ESR signal intensity 사이에 직선적인 정(+)의 상관관계를 나타낸다고 보고하여 본 실험의 결과를 어느 정도 뒷받침하였다.

Table 3. Three mathematical fits for estimating irradiated doses for dried *chunggyungchae*

Irradiation source	Three mathematical fits	R^2
Electron-beam	$Y=1596.3X+177$	0.9584
	$Y=-31.102X^2+1968.6X+177$	0.9733
	$Y=0.5484X^3-42.869X^2+2023.7X+177$	0.9733

Table 4. Estimation of absorbed doses for the blind-trial samples using three mathematical fits

Actual irradiation dose (kGy)		Estimated dose (kGy)		
		Linear	Quadratic	Asymptotic
Electron beam	4.00	6.78±0.59[1)]	6.15±0.62	6.14±0.63
	7.00	11.85±0.35	11.83±0.45	11.90±0.45

[1)]Mean of 10 samples±standard deviation

요 약

전자선 조사된 건청경채를 대상으로 ESR spectroscopy를 이용하여 전자선 조사 여부의 확인과 흡수선량의 예측을 시도하였다. 전자선 조사 건청경채는 2.0014와 2.0091의 g-value를 가지는 특유의 ESR signal을 나타내었다. 이 signal의 강도는 선량에 의존적으로 증가하였으나(R^2=0.9584) 비조사구의 ESR signal은 특이한 peak를 나타내지 않았다. 비조사 시료들의 ESR threshold value 최대값은 1.45이었고, 전자선 조사된(2.5 kGy) 시료의 최저값은 20.35로 대단히 큰 차이를 보여 주었다. 이상의 threshold value를 바탕으로 50개의 미지시료에 대한 검지시험을 실시한 결과, 미지시료 중 36개 시료의 ESR intensity는 20.35보다 크게 나타나 전자선 조사된 것으로, 나머지 14개 미지시료는 ESR intensity가 1.45보다 작아서 전자선 조사되지 않은 것으로 각각 판정하였다. 이 결과는 미지시료 제공기관의 조사기록과 대조하여 보았을 때 100%의 정확도가 인정되었다. 미지시료 중 전자선이 조사되었다고 판정된 시료를 대상으로 dose-effect curve를 작성하고 3가지 회귀식으로 흡수선량을 예측한 결과 4 kGy와 7 kGy 범위의 조사선량에서 적용가능성이 낮았다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호: 981-0609-045-2)의 일부 결과이며 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. WHO : Safety and nutritional adequacy of irradiated food. WHO, Geneva, Switzerland(1994)
2. Desrosiers, M. F. and Mclaughlin, W. L. : Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 895-898(1989)
3. Gray, R. and Stevenson, M. H. : Detection of irradiated deboned turkey meat using electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 899-902(1989)
4. Bruhn, C. M. : Consumer attitudes and market response to irradiated food. *J. Food Protect.*, **58**, 175-181(1995)
5. Anon. : International document on food irradiation in acceptance, control of and trade in irradiated food. IAEA, Vienna, Austria, pp.135-143(1989)
6. Dodd, N. J. F., Lea, J. S. and Swallow, A. J. : The ESR detection of irradiated food. *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1211-1214(1989)
7. Kiyak, N. : Identification of irradiated lentils. *J. Biological Physics*, **19**, 15-15(1993)
8. Hargreaves, J., Meste, M. L., Cornec, M. and Popieau, Y. : Electron spin resonance studies of wheat protein fractions. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2698-2702(1994)
9. Chosdu, R., Erizal, Iriawan, T. and Hilmy, N. : The effect of irradiation on *curcumin* component of *Curcuma domestica*. *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 663-667(1995)
10. IAEA : Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. *IAEA-TECDOC-587*, pp.1-172(1991)
11. Stewart, E. M., Strvenson, M. H. and Gray, R. : Use of ESR pectroscopy for the detection of irradiated Crustacea. *J. Sci. Food Agric.*, **65**, 191-197(1994)
12. Chung, H. W. and Kwon, J. H. : Detection of irradiation treatment for seasoned-powdered foods by thermoluminescence measurement. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 509-516(1998)
13. Stevenson, M. H. and Stewart, E. M. : Identification of irradiated Norway lobster using ESR spectroscopy and estimation of applied dose using re-irradiation. Paper presented at 9th IMRP, Istanbul, Turkey, 11-16 Sept. (1994)
14. Origin : Origin tutorial manual, version 3.5, Microcal Software, Inc. Northampton, MA, p.45(1994)
15. Desrosiers, M. F. and Simic, M. G. : Postirradiation dosimetry of meat by electron spin resonance spectroscopy of bones. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 601-603 (1988)
16. Lea, J. S., Dodd, N. J. F. and Swallow, A. J. : A method of testing for irradiation of poultry. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **23**, 625-632(1988)

(1999년 4월 16일 접수)