

ESR Spectroscopy에 의한 감마선 조사된 향신료의 확인

남혜선 · 양재승[†]

한국원자력연구소 식품검지실

Detection of Gamma-Irradiated Spices by ESR Spectroscopy

Hye-Seon Nam and Jae-Seung Yang[†]

Laboratory for Detection of Irradiated Foods, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

Abstract

Electron spin resonance (ESR) spectroscopy was used to investigate the effect of irradiation dose on the ESR signal intensity of irradiated spices and to identify the stability of radicals after storage. Red, white and black peppers, and garlic powders were irradiated with doses of 0, 1, 5, 10, 20 and 30 kGy at room temperature using a Co-60 irradiator. Triplet ESR signals were observed in irradiated pepper powders, while singlet ESR signals were observed in irradiated garlic powders. Those characteristic signals were not detected in non-irradiated samples. The strength of ESR signals linearly increased with the applied doses (1~30 kGy). Highly positive correlation coefficients ($R^2=0.9757\sim0.9933$) were obtained between the irradiation doses and the corresponding ESR signal intensities. The signal intensities of irradiated samples were stable even after 97 days of storage at room temperature.

Key words: ESR spectroscopy, ESR signal intensity, irradiated spices

서 론

식품조사는 현재 40 여개국에서 생선, 어패류 등의 해산물, 닭고기, 곡류, 과채류, 땅콩류, 향신료 등의 식품에 허가되어 28개국에서 상업적으로 이용되고 있다(1). 특히 향신료의 방사선처리는 미생물의 살균, 해충구제 등을 목적으로 이용되고 있으며, 우리나라를 포함한 30개국 이상에서 1~30 kGy의 선량을 허가하고 있다.

1980년 FAO/IAEA/WHO의 조사식품의 안전성에 관한 전문가위원회(JECFI)가 평균 10 kGy 이하의 선량을 조사한 식품은 안전성에 문제가 없다고 함으로써 세계적으로 식품조사의 실용화 개발과 더불어, 방사선 조사식품의 검지방법에 관한 연구의 필요성이 부각되었다. 그래서 1986년 11월에 독일에서 국제회의가 개최되어 그때까지 보고된 모든 조사식품의 검지기술이 총괄적으로 검토되었으며, 이때부터 각국에서 전자스핀공명, 열발광 측정 등의 기술을 중심으로 조사식품의 검출 기술연구가 이루어졌다. 현재까지 조사식품에 관한 분석적 검지방법 협동계획(ADMIT) 및 유럽공동체 표준화위원회(BCR) 프로젝트에서 유망한 기술로 확인된 것으로는 ESR(electron spin resonance), TL(thermoluminescence), 휘발성 물질인 hydrocarbon 및 2-alkylcyclobutane의 분석, 미생물상 관찰 등을 들 수 있다(1-4).

향신료의 검지 방법으로는 TL(5-8), DEFT/APC (direct epifluorescent filter technique/aerobic plate counts)(9-11), ESR spectroscopy(12-15). 후추에만 적용되는 viscosity (16-19) 등이 이용되고 있다. 이들 중 ESR spectroscopy는 방사선 조사시 입사된 에너지의 일부가 분자결합을 붕괴시켜 방출된 이온이나 자유라디칼들을 측정할 수 있는 것으로 다른 방법들에 비하여 시료준비가 간편하고 신속하며 비파괴적인 검지기술로 알려져 있다(20). 이러한 장점에도 불구하고 국내에서는 조사된 향신료의 검지방법으로 ESR spectroscopy를 이용한 연구는 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다.

이에 본 연구는 국내에서 많이 소비되고 있는 고춧가루, 후추분말, 마늘분말을 대상으로 ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 처리된 것과 처리되지 않은 향신료의 신호차이를 살펴봄으로써 조사여부와 함께 선량판정에 유용한 근거를 제시 할 수 있는지를 알아보았다.

재료 및 방법

시료 및 전처리

고추분말(한국산), 백후추분말(인도네시아산), 흑후추분말(인도네시아산), 마늘분말(한국산)은 조사되지 않은 것을

[†]Corresponding author. E-mail: jsyang2@nanum.kaeri.re.kr
Phone: 82-42-868-8064, Fax: 82-42-868-8064

동방무역에서 구입하여 50 g씩 10×10 cm의 PE(polyethylene) bag에 넣고 밀봉하여 한국원자력연구소의 선원 100,000 Ci Co-60 감마선 조사시설(AECL IR-79, Canada)을 이용하여 상온에서 5.5 Gy/min의 선량률로 각 시료마다 3개씩 0, 1, 5, 10, 20 및 30 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하여 실험재료로 사용하였다.

ESR 측정

ESR 측정은 ESR X-band spectrometer(Bruker EPR 300 spectrometer, Bruker Instruments Inc., Germany)를 이용하였다. 각 시료별로 선량마다 3개씩의 시료를 직경 4 mm의 ESR 석영튜브에 각각 100 mg씩 넣은 후 이 튜브를 spectrometer내 필요한 자장을 걸어줄 수 있는 전자석의 양극사이 에 있는 공명기에 넣은 다음 일정한 파장의 마이크로웨이브에서 자장강도를 에너지 흡수가 관찰될 때까지 올려서 측정하였다. 또한 일정기간 후에도 방사선 조사로 생성된 라디칼을 확인할 수 있는지를 알아보기 위하여 시료를 ESR 석영 튜브에 넣은 후 봉하여 테스케이더에 넣고 상온에서 97일 동안 보관한 후 ESR 신호를 측정하였다.

방사선 조사된 향신료의 ESR spectroscopy 측정 조건에 있어서 magnetic center field는 3400 G, sweep width는 280 G, microwave frequency는 9.57 GHz, microwave power는 2.0 mW, signal channel의 time constant는 40.960 ms, sweep time은 41.943 s receiver gain은 2.83×10^1 , modulation amplitude는 10.0 G 그리고 modulation frequency는 100 kHz의 조건으로 상온에서 측정하였다.

결과 분석

ESR 측정 결과는 Bruker Win-EPR과 Simponia의 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록하였으며, ESR 신호는 적용 자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 나타내었다. ESR 신호의 강도는 일차미분 분광곡선의 중심 peak의 높이로 정량

화하여 시료별 선량마다 3개씩을 평균 내어 평균±표준편차로 나타내었다. ESR 신호의 강도는 arbitrary unit를 사용하였다. 걸어진 자장(magnetic field)과 microwave frequency의 값들의 비인 g-value로 ESR 특성 peak을 나타내었다.

결과 및 고찰

ESR Spectra의 특성

비조사 향신료(a)와 10 kGy로 조사된 향신료(b)에 대한 전형적인 ESR spectra는 Fig 1과 같다. 조사된 시료들(b)에서 고춧가루(A)는 $g_1=2.022 \pm 0.00009$, $g_2=2.004 \pm 0.0005$, $g_3=1.986 \pm 0.00007$, 백후추분말(B)은 $g_1=2.024 \pm 0.00006$, $g_2=2.005 \pm 0.00006$, $g_3=1.991 \pm 0.0001$, 흑후추분말(B)은 $g_1=2.023 \pm 0.00007$, $g_2=2.005 \pm 0.00006$, $g_3=1.989 \pm 0.00006$ 에서 특유의 신호를 나타냄으로써 비조사 시료와 구별이 뚜렷하였다. 마늘분말(C)은 조사된 시료와 비조사된 시료의 $g_1=2.006 \pm 0.00007$ 에서 신호를 나타내었으나, 조사시료의 경우 비조사 시료와 비교하여 신호의 크기가 매우 커서 비조사시료와 쉽게 구별할 수 있었다. Uchiyama 등의 연구(13,14)에 의하면 후추에서 ESR resonance triplet이 측정되었는데 본 연구에서도 1 kGy 이상의 적용 선량에서 백후추와 흑후추(B)에서 triplet이 측정되었으나, 중심신호의 오른쪽과 왼쪽에 있는 신호는 매우 미약하였다. 이에 비해 고춧가루(A)는 1 kGy 이상의 선량에서 모두 뚜렷한 형태의 triplet이 측정되었다. 이 ESR resonance triplet의 간격은 6.0 mT로 나타났는데, 앞선 연구에 의하면 이를 셀룰로오즈 라디칼이라 하였다(21). 반면 다른 연구 보고에 의하면 셀룰로오즈 line의 검지는 셀룰로오즈 함량이 적은 향신료의 경우엔 어렵다고 하여(15), 본 연구결과 마늘(C)의 경우는 셀룰로오즈 함량이 적기 때문에 신호의 모양에 있어서 triplet이 측정되지 않고 singlet 형태를 보인 것으로 사료된다.

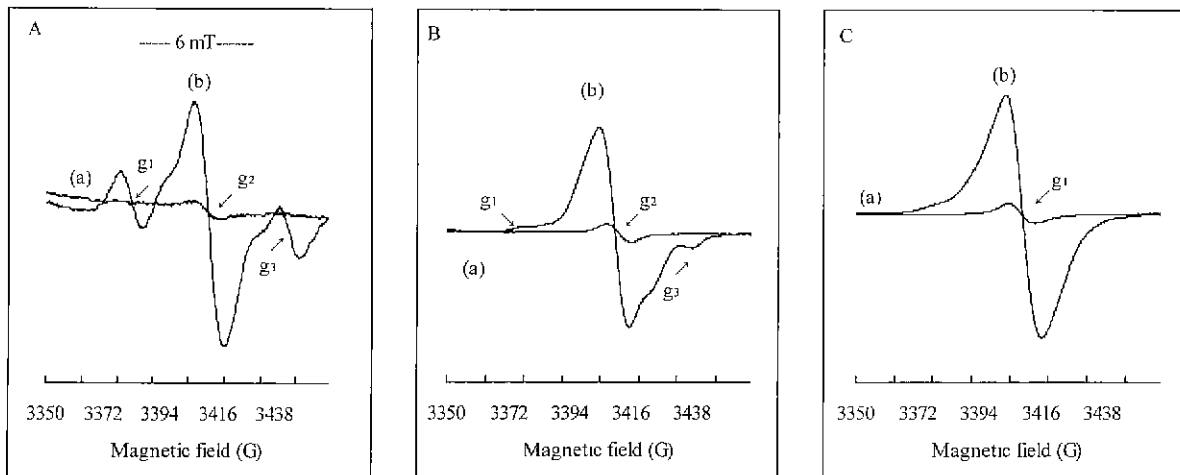


Fig. 1. Characteristic ESR spectra derived from (a) non-irradiated and (b) irradiated spice powders at 10 kGy. A: red pepper, B: white and black peppers, C: garlic

조사선량에 따른 ESR spectra

4가지 향신료의 방사선 적용선량에 따른 ESR 신호 크기는 Fig. 2와 같으며, 조사선량에 따른 신호크기의 회귀식과 coefficient(R²)는 Table 1과 같다. 고춧가루, 흰후추분말, 마늘분말은 모든 적용선량(1 kGy~30 kGy)의 범위에서 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신호의 크기가 비례적으로 증가하여 회귀식은 각각 $y=2.84 \times 10^2 x^{0.73}$ (R²=0.9923), $y=4.12 \times 10^3 x^{0.11}$ (R²=0.9933), $y=1.39 \times 10^4 x^{0.45}$ (R²=0.9869)로 나타났다. 흑후추분말은 1 kGy~20 kGy의 적용 선량에서는 조사 선량의 증가에 따라 신호의 높이가 비례적으로 증가하였으나, 30 kGy의 선량에서는 20 kGy의 선량에서의 값과 거의 비슷하게 나타났다.

일정기간 저장 후 ESR 신호검지

저장 중 라디칼의 안정성을 알아보기 위하여 일정기간 후, 조사된 고춧가루, 백후추분말, 흑후추분말, 마늘분말에 대한 ESR 신호 크기의 변화를 알아본 결과는 Fig. 3과 같다. 상온에서 97일 후 신호 높이를 0일 제와 비교하여 보았을 때, 허용 선량인 10 kGy의 경우 남아있는 라디칼의 양은 고추분말 73.5%, 백후추분말 80.8%, 흑후추분말 85.2%로 나타나. 고춧가루는 후추류에 비하여 라디칼의 감소량이 컸으며, 선량이 증가함에 따라 감소량도 더 크게 나타났다. 반면 마늘분말은 10 kGy 이상의 선량에서는 라디칼의 변화가 거의 없었다. 4가지 향신료는 상온에서 97일 후에도 ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 조사의 여부를 확인할 수 있었다.

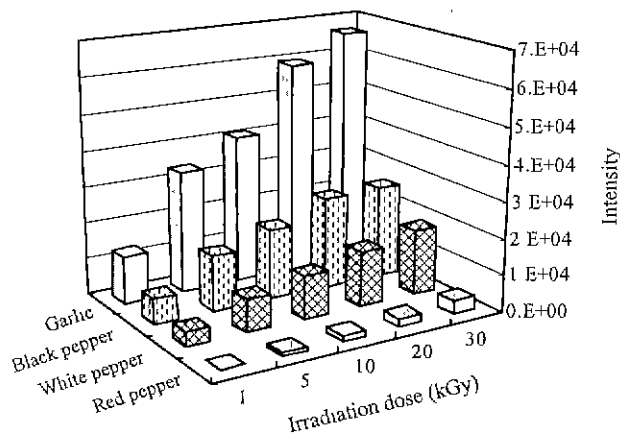


Fig. 2. Dose-dependent ESR signal responses for irradiated spice powders.

Table 1. Regression between irradiation dose and ESR signal intensity of irradiated spice powders

Spice	Regression equation ¹⁾	R ²
Red pepper	$y=2.84 \times 10^2 x^{0.73}$	0.9923
White pepper	$y=4.12 \times 10^3 x^{0.11}$	0.9933
Black pepper	$y=7.38 \times 10^3 x^{0.36}$	0.9757
Garlic	$y=1.39 \times 10^4 x^{0.45}$	0.9869

¹⁾x: irradiation dose, y: ESR signal intensity.

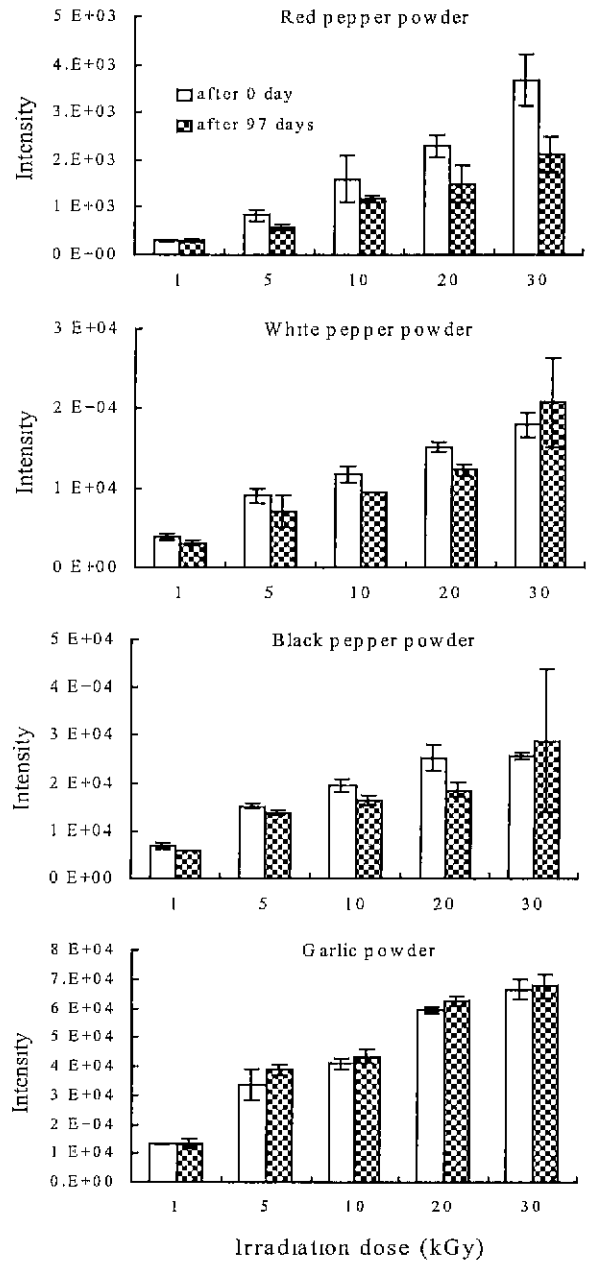


Fig. 3. ESR signal changes of irradiated spices after storage for 97 days at room temperature.

요 약

본 연구에서는 ESR spectroscopy를 이용하여 향신료의 방사선 조사여부를 확인할 수 있는지를 알아보았다. 4종류의 향신료(고춧가루, 마늘분말, 백후추분말, 흑후추분말)를 0, 1, 5, 10, 20 및 30 kGy의 Co-60 감마선을 조사한 후 Bruker Win-EPR spectroscopy에 의하여 free radical 농도를 측정하였다. 실험결과 방사선 조사된 고춧가루, 백후추분말, 흑후추분말은 특징적 신호로서 triplet이 측정되었고, 방사선 조사된 마늘분말은 singlet 신호가 측정되어 비조사시료와 확실한 구별이 가능하였다. 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신

호의 크기는 직선적으로 증가하였으며, R^2 값은 0.9757~0.9933의 범위의 높은 값을 나타내었다 또 이들 신호는 상온에서 97일간의 저장기간 후에도 관찰됨으로써 ESR spectroscopy를 이용한 향신료의 방사선 조사여부 판별은 실온에서 3개월간의 저장시에서도 측정 가능한 방법임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력 중장기 연구과제의 일부로 수행된 것으로서 지원에 감사드립니다

문헌

- 1 Yang, J.S. · Methods for identification of irradiated foods. *J. Fd Hyg. Safety*, **12**, 160-174 (1997)
- 2 Raffi, J., Belliardo, J.J., Agnel, J.P. and Vincent, P : Identification of irradiated foodstuffs Results of a European test intercomparison *Appl. Radiat. Isot*, **44**, 407-412 (1993)
- 3 Henon, Y.M. · Food irradiation in perspective *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 647-651 (1995)
- 4 Nawar, W.W. and Balboni, J.J. : Detection of irradiation treatment in foods. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **53**, 726-729 (1970)
- 5 Heide, L. and Bögl, W. · Identification of irradiated spices with thermo- and chemiluminescence measurements. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **22**, 93-103 (1987)
- 6 Mammon, A., Zaheer, A. and Abu-Abdullah, S. · Variation in thermoluminescence of irradiated brands of foodstuffs: A test for hygienic quality. *Radiat. Phys Chem*, **48**, 683-687 (1996)
- 7 Sattar, A., Delincee, H. and Diehl, J.F. · Detection of gamma irradiated pepper and papain by chemiluminescence. *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 215-218 (1987)
- 8 Schreiber, G.A., Helle, N. and Bogl, K.W. : An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs and spice/herb mixtures by thermoluminescence analysis. *J. AOAC Int.*, **78**, 88-93 (1996)
- 9 Wirtanen, G., Sjöberg, A.M., Boisen, F. and Alanko, T. : Microbiological screening method for indication of irradiation of spices and herbs: A BCR Collaborative study *J. AOAC Int.*, **76**, 674-681 (1993)
- 10 Wirtanen, G. and Sjöberg, A.M. : A microbiological method (DEFT/APC) for the identification of irradiation of spices and seafood. In *Proceedings of the Workshop on Recent Advances on Detection of Irradiated Food*. The European Communities, Belgium, p.25-34 (1993)
- 11 Sjöberg, A.M., Wirtanen, G. and Alanko, T. · Collaborative study of microbiological screening method (DEFT/APC) for the indication of the irradiation of spices. In *Proceedings of the Workshop on Recent Advances on Detection of Irradiated Food*. The European Communities, Belgium, p.15-23 (1993)
- 12 Morishita, N., Kume, T., Kawakami, W. and Ishigaki, I. : Identification of irradiated pepper by ESR measurement. *Food Irrad. Japan*, **23**, 28-32 (1988)
- 13 Uchiyama, S., Kawamura, Y. and Saito, Y. · Identification of γ -irradiated species by electron spin resonance (ESR) spectrometry. *J. Food Hyg. Soc. Jap.*, **31**, 499-506 (1990)
- 14 Uchiyama, S., Sugiki, A., Kawamura, Y., Murayama, M. and Saito, Y. · Radical unique to γ -irradiated allspice and cinnamon and its utility for detection of irradiated foods *J. Food Hyg. Soc. Jap.*, **34**, 128-134 (1993)
- 15 Helle, N. and Linke, B. · *ESR for detecting gamma-irradiated foodstuffs* Bruker Report 91/92, p.8-9 (1992)
- 16 Hayashi, T. · Collaborative study of viscosity measurement of black and white peppers. In *Detection Methods for Irradiated Foods: Current Status*, McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J. (eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p.229-237 (1996)
- 17 Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K. · Applicability of viscosity measurement to the detection of irradiated peppers. In *Detection Methods for Irradiated Foods: Current Status*, McMurray, C.H., Stewart, E.M., Gray, R. and Pearce, J. (eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p.215-228 (1996)
- 18 Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K. · Applicability of viscosity measuring method to the detection of irradiated spices *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **40**, 456-460 (1993)
- 19 Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K. : Irradiation effects on pepper starch viscosity. *J. Food Sci.*, **59**, 118-120 (1994)
- 20 Gray, R. : New physico-chemical techniques for the characterization of complex food system. In *Electron Spin Resonance Spectroscopy for Detection of Irradiated Food* Glasgow (United Kingdom). Blackie, p.86-108 (1995)
- 21 Goodman, B.A., McPhail, D.B. and Duthie, D.M.L. : Electron spin resonance spectroscopy of some irradiated food stuffs. *J. Sci. Food Agric.*, **47**, 101-111 (1989)

(2001년 1월 19일 접수)