

감마선 조사된 건조채소류에서 조사선량과 저장기간에 따른 Free Radical 농도의 변화

남혜선 · 양재승[†]

한국원자력연구소 식품검지실

Changes of Free Radical Concentration with Irradiation Dose and Storage Time in Gamma-Irradiated Dried Vegetables

Hye-Seon Nam and Jae-Seung Yang[†]

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

Abstract

Electron spin resonance (ESR) spectroscopy was used to detect free radicals in irradiated dried vegetables. Dried carrot, mushroom and green onion were irradiated with doses of 0, 1, 3, 5 and 7 kGy at room temperature using a Co-60 irradiator. Free radicals were detected in irradiated dried carrot, green onion and mushroom, while those were not detected in non-irradiated samples. Since concentration of free radicals linearly increased with applied doses (1~7 kGy), highly positive correlation coefficients ($R^2=0.9747\sim0.9919$) were obtained between irradiation doses and free radical concentrations right after irradiation. Although concentration of free radicals slowly decreased with storage time, the characteristic ESR signals of free radical in irradiated samples were observed even after 3 months of storage at room temperature.

Key words: ESR spectroscopy, free radicals, irradiated dried vegetables

서 론

건조채소류는 원료의 대부분을 특정시기에 다량 구매하거나 반제품상태의 것을 장기 보존하면서 가공에 사용하고 있기 때문에 보관 중 해충과 미생물에 의한 오염이 문제시되고 있으며, 이를 예방하기 위하여 여러 식품처리방법들이 이용되어 왔다. 그 중 열에 의한 살균은 채소의 성분이나 물성이 파괴되는 경우가 많기 때문에 건조채소류의 품질 및 위생적 안전성을 확보하기 위하여 품질의 변화에 크게 영향을 주지 않는 방법으로써 방사선 조사 처리 방법을 이용하고 있다. 국내에서는 가공 식품제조 원료용 건조채소류에 살균·살충을 목적으로 7 kGy 이하의 선량을 허용하고 있으며, 미국, 영국, 프랑스 등을 포함한 18여개국에서는 살충 또는 미생물 관리를 목적으로 1 kGy 또는 10 kGy의 방사선 조사를 허용하고 있다.

이와 같이 방사선 조사식품의 상용화에도 불구하고 소비자들의 불안은 불식되지 않고 있어 각국에서는 국내 사정에 맞도록 방사선 조사 허용품목 및 허용 조사량을 규정하고 적절한 표시를 하도록 규정하고 있다. 따라서 소비자들에게 그들이 선택하는 식품이 어떠한 처리과정을 거쳤는지 정보를 제

공하는 동시에, 조사기술의 적용확대를 위해서는 조사식품의 검지법에 관한 연구가 선결되어야 한다.

현재까지 조사식품의 검지법으로는 electron spin resonance (ESR)(1,2), thermoluminescence(TL)(3,4), 휘발성 물질인 hydrocarbon(5,6) 및 2-alkylcyclobutanone(7,8)의 분석, 미생물상 관찰(9,10) 등을 들 수 있다. 특히 ESR spectroscopy는 조사식품에 관한 분석적 검지법 협동계획(ADMIT) 및 유럽공동체 표준화위원회(BCR) 프로젝트에서 유망한 기술로 확인되었다(11,12). 식품은 방사선 조사시 입사된 에너지의 일부가 분자결합을 붕괴시켜 이온을 방출시키거나 자유 라디칼들을 생성하며 이러한 물질들은 일반식품에서 다른 성분들과 재빨리 반응하여 수초 내에 사라지지만, 뼈나 셀룰로오스와 같은 결정이나 고분자 모체에는 포획되어 오랜 기간 동안 남아있게 된다. 이와 같은 포획된 라디칼들을 ESR spectroscopy를 이용하여 측정할 수 있고, 다른 방법들에 비하여 시료준비가 간편하고 측정이 신속하며 비파괴적인 검지기술로 알려져 있다(13).

이에 본 연구는 국내에서 가공식품제조 원료용 및 라면수프용으로 사용되는 건조채소류를 대상으로 ESR spectroscopy를 이용하여 free radical을 측정하여 봄으로써 방사선

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

조사여부 판별과 저장기간에 따른 조사 여부 판별의 가능성을 알아보았다.

재료 및 방법

시료 및 전처리

식품업체로부터 라면수프용으로 사용되고 있는 건조된 당근, 표고버섯 그리고 파를 구입하여 50 g씩 10×10 cm의 polyethylene(PE) bag에 넣고 밀봉하여 한국원자력연구소의 선원 100,000 Ci Co-60 감마선 조사시설(AECL IR-79, Canada)을 이용하여 상온에서 각 시료를 0, 1, 3, 5, 및 7 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 흡수선량은 ceric cerous dosimeter로 확인하였다. 조사 후 이들 시료를 유발을 이용하여 분말로 만들어 분석에 사용하였다.

ESR 측정

방사선 조사로 생성된 라디칼은 ESR X-band spectrometer (Bruker EPR 300 spectrometer, Bruker Instruments Inc., Germany)를 이용하여 측정하였다. 각각의 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 에너지 흡수가 관찰될 때까지 자장강도를 올려서 측정한다. 또한 일정기간 후에도 방사선 조사로 생성된 라디칼을 확인할 수 있는지를 알아보기 위하여 시료를 상온에서 3개월간 보관하면서 일정기간에 따라 ESR 신호를 측정하였다.

방사선 조사된 건조채소류의 ESR spectroscopy 측정 조건에 있어서 magnetic center field는 3480 G, microwave frequency는 9.75 GHz, microwave power는 5.05 mW, signal channel의 time constant는 0.640 ms, sweep time은 10.486 s, receiver gain은 5.02×10^4 , modulation amplitude는 4.0 G 그리고 modulation frequency는 100 kHz의 조건으로 23 °C에서 측정하였다.

결과분석

ESR 측정 결과는 Bruker Win-EPR과 Simponia의 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록하였다. 라디칼의 농도는 적용자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 ESR 신호의 강도로서 나타내었으며, 일차미분 분광곡선의 중심 peak의 면적으로 정량화하여 나타내었다. 걸어준 자장(magnetic field)과 microwave frequency의 값들의 비인 g-value로 ESR 특성 peak을 나타내었다.

결과 및 고찰

ESR spectra 및 조사선량에 따른 라디칼 농도

비조사된 건조채소류(a)와 7 kGy로 조사된 시료(b)에 대한 ESR spectra는 Fig. 1과 같다. 비조사시료(a)에서는 ESR

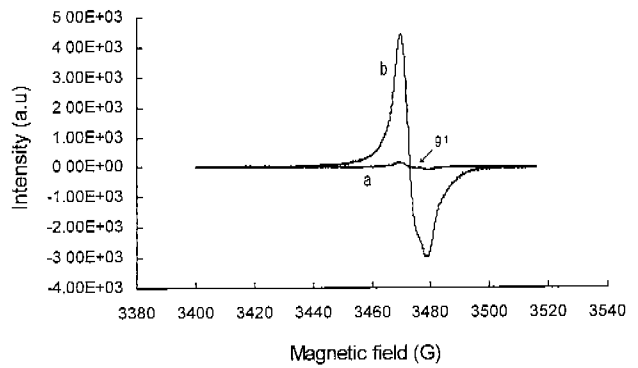


Fig. 1. Characteristic ESR spectra derived from non-irradiated (a) and irradiated (b) carrot at 7 kGy.

Carrot: $g_1=2.0066 \pm 0.00017$
 Mushroom: $g_1=2.0059 \pm 0.00010$
 Green onion: $g_1=2.0069 \pm 0.00004$

spectra의 peak를 나타내지 않은 것으로 보아 라디칼이 검지되지 않았으나 조사시료(b)에서 당근은 $g_1=2.0066 \pm 0.00017$, 표고버섯은 $g_1=2.0059 \pm 0.00010$, 파는 $g_1=2.0069 \pm 0.00004$ 에서 라디칼 특유의 신호를 나타내어 비조사시료와 뚜렷하게 구별할 수 있었다. 건조된 당근, 표고버섯, 파의 ESR spectra는 singlet line을 나타내어 Kwon 등(14)에 의한 건조된 정경채의 ESR spectra와는 다른 형태를 나타냈으나, Desrosiers와 McLaughlin(15)의 red onion의 것과는 같은 형태를 나타내었다.

건조된 당근, 표고버섯 그리고 파의 감마선 적용선량에 따른 라디칼의 농도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 적용선량(1~7kGy)의 범위에서 조사선량이 증가함에 따라 라디칼의 농도가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Kwon 등(14)의 연구결과 조사선량에 따라 ESR signal 강도가 증가하였다는 보고와 일치하였다. Table 1은 조사선량과 생성된 라디칼의 농도와의 회귀식과 상관계수를 나타낸 것으로 당근에서는 $y=(5.72x+6.56) \times 10^5$, 표고버섯에서는 $y=(7.68x+2.75) \times 10^6$, 파의 경우는 $y=(4.10x+2.96) \times 10^6$ 으로 나타났다. Jesus 등(16)은 특히 당근의 경우 0.5~2 kGy의 적용선량에

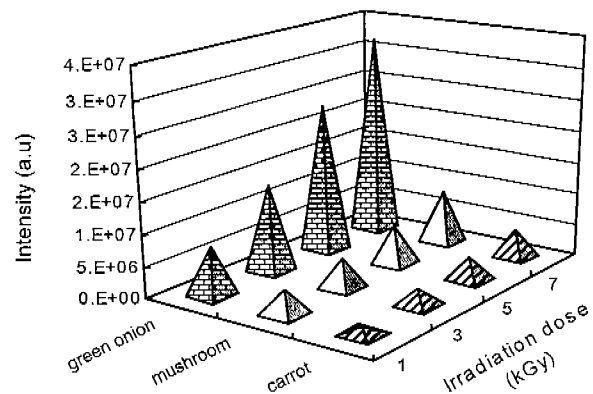


Fig. 2. Free radical concentration derived from irradiated dried vegetables.

Table 1. Linear regression between irradiation doses and free radical concentrations of dried vegetable (unit: arbitrary unit)

	After 0 week		After 12 weeks	
	Regression equation	R ²	Regression equation	R ²
Carrot	$y=(3.37x+4.54) \times 10^5$	0.9632	$y=(2.22x+2.15) \times 10^5$	0.9917
Mushroom	$y=(7.68x+2.75) \times 10^6$	0.9747	$y=(5.36x+1.46) \times 10^5$	0.9678
Green onion	$y=(4.10x+2.96) \times 10^6$	0.9919	$y=(2.64x+1.37) \times 10^6$	0.8961

x=irradiation dose, y=free radical concentration.

서 선량의 증가에 따른 신호크기의 증가를 나타낸 R²값이 0.991의 높은 값을 나타내었다고 보고하였으며, Kwon 등(14)은 green onion에서는 0.8 이하의 R²값을 보고하였는데 본 연구결과에서는 조사 직후 모든 시료의 R²값이 0.9747~0.9919의 높은 값을 나타내었다.

기간의 경과에 따른 라디칼 농도의 변화

일정기간 후에도 방사선 조사로 생성된 라디칼을 측정할 수 있는지를 알아보기 위하여 시간의 경과에 따른 ESR 신호

크기의 변화를 알아본 결과는 Fig. 3과 같다. 이들 신호크기는 0주째와 비교하여 2주까지는 감소량이 컸으나, 4주 이후에는 거의 감소되지 않았다. 또한 1 kGy의 선량에 비해 7 kGy의 선량에서 라디칼 농도의 감소가 컸음을 알 수 있었다. Jesus 등(16)은 6주 동안 10°C에서 저장된 건조된 당근의 ESR signal 강도는 20일 후부터는 크게 변화하지 않았다고 보고하였으며, 또한 Kwon 등(14)의 연구결과 2.5~7.5 kGy로 조사된 건조된 정경채는 상온에서 6개월 동안의 저장기간에서도 라디칼이 남아있어 비조사시료와 구별이 가능하였다고 보고하였는데, 본 연구의 결과들과 유사하였다. 12주간의 저장 후에 나타난 회귀식(Table 1)에서 당근은 $y=(2.22x+2.15) \times 10^5$, 표고버섯은 $y=(5.36x+1.46) \times 10^5$, 파에서는 $y=(2.64x+1.37) \times 10^6$ 으로 나타났으며, 선량의 증가에 따른 신호크기의 증가를 나타낸 R² 값은 각각 0.8961~0.9917의 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과들은 12주 후에도 ESR spectroscopy를 이용하여 건조채소류의 방사선 조사 여부를 확인할 수 있음을 나타내었다. 그러나 시간의 경과에 따라 라디칼의 농도가 감소됨으로써 선량예측이 어려워 이에 대한 좀더 구체적인 연구가 요구되어 진다.

요 약

본 연구는 ESR spectroscopy를 이용하여 free radical 농도를 측정함으로써 건조채소류의 방사선 조사여부를 일정기간 후에도 확인할 수 있는지를 알아보았다. 라면의 수프에 이용되고 있는 건조된 당근, 표고버섯 및 파를 선택하여 0, 1, 3, 5 및 7 kGy로 Co-60 감마선을 조사한 후, 이를 시료로 Bruker-EPR Spectroscopy를 이용하여 측정하였다. 실험결과 방사선 조사직후에는 조사된 건조 당근, 표고버섯 그리고 파에서 라디칼의 특성신호를 나타내어 비조사시료와 뚜렷하게 구별되었다. 더욱이 적용선량의 범위에서(1~7 kGy) 조사선량이 증가함에 따라 free radical의 농도는 비례적으로 증가하였으며, 선량의 증가에 따른 free radical의 농도의 증가를 나타낸 R² 값은 0.9747~0.9919의 높은 값을 나타내었다. Free radical의 농도는 저장기간이 경과함에 따라 다소 감소하였으나 4주 이후부터는 감소량이 적었다. 또한 이들 신호는 12주간의 저장기간 후에도 관찰할 수 있어 ESR spectroscopy를 이용한 건조채소류의 방사선 조사여부 판별은 3개월간의 저장후에도 측정 가능한 방법임을 알 수 있었다.

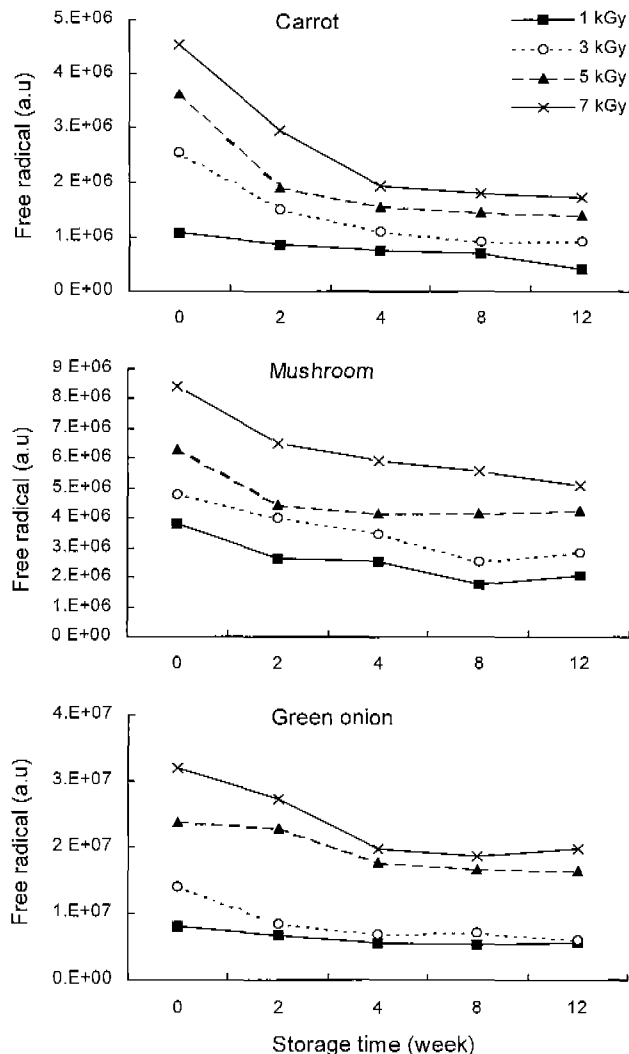


Fig. 3. Changes of free radical concentration of dried vegetables during storage at room temperature.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력 중장기 연구과제의 일부로 수행된 것으로 지원에 감사드립니다.

문헌

1. Stachowicz, W., Strzelczak-Burlinska, G. and Michalik, J. : Application of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy for control of irradiated food. *J. Sci. Food Agric.*, **58**, 407-415 (1992)
2. Raffi, J.J. and Benzaria, S.M. : Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J. Radiation Sterization*, **1**, 281-304 (1993)
3. Schreber, G.A., Ziegelmann, B., Quitzsch, G., Helle, N. and Bögl, K.W. : Luminescence techniques to identify the treatment of food by ionizing radiation. *Food Structure*, **12**, 385-396 (1993)
4. Schreber, G.A., Helle, N. and Bögl, K.W. : An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herb and spice-herb mixtures by thermoluminescence analysis. *J. AOAC Int.*, **78**, 88-93 (1995)
5. Morehouse, K.M., Kiesel, M. and Ku, Y. : Identification of meat treated with ionizing radiation by capillary gas chromatographic determination of radiolytically produced hydrocarbons. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 758-763 (1993)
6. Schreber, G.A., Schulzki, G., Spiegelberg, A., Helle, N. and Bögl, K.W. : Evaluation of a gas chromatographic method to identify irradiated chicken, pork and beef by detection of volatile hydrocarbons. *J. AOAC Int.*, **77**, 1201-1217 (1994)
7. Boyd, D.R., Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G., Hand, M.V., Stevenson, M.H. and Stevenson, P.J. : Synthesis, characterization and potential use of 2-dodecylcyclobutanone as a marker for irradiated chicken. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 789-792 (1991)
8. Stevenson, M.H., Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G. and McMurray, C.H. : The use of 2-dodecylcyclobutanone for the identification of irradiated chicken meat and eggs. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 363-366 (1993)
9. Scotter, S.L., Wood, R. and McWeeny, D.J. : Evaluation of the limulus amoebocyte lysate test in conjunction with a gram negative bacterial plate count for detecting irradiation of chicken. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 629-638 (1990)
10. Betts, R.P., Farr, L., Banks, P. and Stringer, M.F. : The detection of irradiated foods using the direct epifluorescent filter technique. *J. Appl. Bacteriol.*, **64**, 329-335 (1998)
11. Detection of irradiated food containing bone. DIN EN 1786. CEN, 3 (1997)
12. Detection of irradiated food containing cellulose. DIN EN 1787. CEN, 3 (1997)
13. Haire, D.L., Chen, G., Janzen, E.G., Fraser, L. and Lynch, J.A. : *Identification of irradiated foodstuffs*: A review of the recent literature. Canadian Institute of Food Science and Technology, Elsevier Science and Ltd., p.249-264 (1997)
14. Kwon, J.H., Chung, H.W. and Byun, M.W. : ESR spectroscopy for detecting gamma-irradiated dried vegetables and estimating absorbed doses. *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 319-324 (2000)
15. 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)
16. Jesus, E.F.O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T. : Identification and dose determination using ESR measurements in flesh of irradiated vegetable products. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**, 1375-1383 (2000)

(2001년 6월 28일 접수)