

ESR spectroscopy에 의한 감마선 조사된 수입 향신료의 검지

한정은 · 이은정 · 양재승*

한국원자력연구소 식품검지실

Detection of Gamma-Irradiation Treatment in Imported Spices by ESR Spectroscopy

Jeong-Eun Han, Eun-Jeong Lee and Jae-Seung Yang*

Laboratory for Detection of Irradiated Foods, Korea Atomic Energy Research Institute

Electron spin resonance (ESR) spectroscopy was used to investigate the effects of irradiation doses and storage times on three spices. Three imported spices (*Brassica juncea*, *Origanum vulgare*, *Laurus nobilis*) were irradiated with doses of 0, 1, 5 and 10 kGy using a Co-60 irradiator at room temperature. ESR signals were measured from each sample by a Bruker-EPR spectrometer. The gamma-irradiated *Brassica juncea* and *Laurus nobilis* exhibited characteristic signals, which were different from those of the non-irradiated ones. Non-irradiated and irradiated *Origanum vulgare* exhibited single lines, with higher ESR signals in irradiated sample than in non-irradiated samples. The ESR signals increased linearly with increasing irradiation doses (1~10 kGy). A strong positive correlation coefficient ($R^2=0.9939\sim0.9993$) was obtained between the irradiation doses and the corresponding ESR signal intensities. Although the ESR signal intensities decreased with storage time, signals from the three irradiated spices were observed even after 12 weeks of storage at room temperature.

Key words: ESR spectroscopy, ESR signal, irradiation, detection, spices

서 론

1921년 미국에서 처음으로 제안된 방사선 조사기술은 1950년대 이후 새로운 식품 보존 및 살균 방법으로 많은 나라에서 사용되고 있다⁽¹⁾. 조사식품 중 향신료는 우리나라를 포함한 30여개국 이상에서 1~30 kGy의 선량을 허가하고 있어 전 세계적으로 가장 큰 품목이 되었다^(2,3). GIP(Good Irradiation Practice) 공전에 의하면, 향신료, 약용식물, 건조과일과 견과류의 방사선 조사 처리목적은 병원성 미생물 수를 줄이고 해충구제를 위한 것으로 GMP(Good Manufacturing Practice)와 GHP(Good Hygienic Practice)에서 매우 중요하다⁽³⁾.

식품 저장과 가공에서 방사선 조사식품의 유통과 국제 교역비중이 날로 증가되고 있어, 조사식품에 대한 과학적인 검출 및 검지기술의 개발이 크게 요구되고 있다. 특히 식품가공용 재료나 가공품을 다량 수입하는 우리나라와 같은 국가에서는 검지기술의 확보로 수입식품의 안전 관리는 필수적이다⁽⁴⁾. 따라서 방사선 처리된 식품의 조사 여부를 확인하기

위한 연구가 진행되고 있으며 몇가지 실용 가능성이 높은 분석 방법들이 보고되고 있다^(5,6).

이 중 물리적 검지방법의 하나인 ESR(Electron spin resonance spectroscopy) 검지방법은 방사선 조사로 형성된 자유라디칼을 직접 측정하는 것으로 시료에 손상을 주지 않고 신속한 측정이 가능하다^(7,8). 특히 식품 중 뼈를 포함하고 있는 식품(가금류, 어류), 껍질을 포함하고 있는 식품, 건조과실류, 향신료, 건조버섯 등에서 특이한 ESR 신호를 나타내므로 방사선 조사 여부의 검출에 많이 이용되고 있다⁽⁹⁻¹²⁾. 따라서 본 연구는 대표적인 방사선 조사식품인 수입산 향신료를 ESR 방법을 이용하여 방사선 조사여부 판별과 저장기간에 따른 판별가능기간을 알아봄으로서 이의 검지기술확보를 목적으로 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

시료 및 전처리

본 실험에 사용된 향신료 3종은 겨자(*Brassica juncea*, 케나다산), 오레가노(*Origanum vulgare*, 터키산), 월계수(*Laurus nobilis*, 터키산)로 수입상에 의뢰하여 구입하였으며, 방사선 조사 전에 ESR 방법으로 예비 측정을 통해 조사되지 않은 것만을 이용하였다. 시료의 전처리는 50°C dry oven에서 24시간 동안 건조시킨 후 50 g씩 polyethylene film에 넣고 밀

*Corresponding author : Jae-Seung Yang, Laboratory for Detection of Irradiated Foods, Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong, Yusong-gu, Taejon 305-353, Korea
 Tel: 82-42-868-8064
 Fax: 82-42-868-8064
 E-mail: jsyang2@kaeri.re.kr

봉한 후 한국원자력연구소의 100,000 Ci Co-60 감마선 조사 시설(AECL IR-79, Canada)을 이용하여 상온에서 0, 1, 5 및 10 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 흡수선량은 ceric cerous dosimeter로 확인하였다.

ESR 측정

방사선 조사로 생성된 라디칼은 한국원자력연구소에 있는 ESR X-band spectrometer(Bruker EPR 300 spectrometer, Bruker Instruments Inc., Germany) 기기를 이용하여 측정하였다. 즉 각각의 시료를 직경 4 mm의 ESR 석영튜브에 120 mg 씩 넣은 후 이 튜브를 전자석의 양극사이에 있는 공명기에 넣은 다음, 일정한 파장의 마이크로웨이브에서 에너지 흡수가 관찰될 때까지 자장강도를 올려주었다. 또한 시료를 상온에서 12주간 보관하면서 일정기간에 따라 ESR 신호를 측정함으로써 일정기간 후에도 방사선 조사로 생성된 라디칼을 확인할 수 있는지를 알아보았다.

방사선 조사된 수입 향신료 3종의 ESR spectroscopy 측정 조건은 다음과 같다. 즉, 23°C에서 magnetic center field 3425 G, microwave frequency 9.645 GHz, microwave power 0.636 mW, signal channel의 time constant 0.640 ms, sweep time 10.486 s, receiver gain 54 dB, modulation amplitude 5.00 G, modulation frequency 100 kHz의 조건으로 측정하였다.

결과분석

ESR 측정 결과는 Bruker Win-EPR과 Simponia의 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록하였다. ESR 신호는 적용자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 나타내었고 ESR 신호의 강도는 이 분광곡선의 중심 피크의 높이로 정량화하여 시료별, 그리고 선량마다 3개씩을 평균낸 후 평균±표준편차로 나타내었다. 단위는 임의적인 단위(arbitrary unit)를 사용하였고, 걸어준 자장(magnetic field)과 microwave 파장(frequency) 값의 비인 g-value로 ESR 특성 피크를 표시하였다.

결과 및 고찰

ESR Spectra의 특성

수입 향신료 3종의 비조사시료(a)와 10 kGy 조사된 시료(b)에 대한 ESR spectra는 Fig. 1과 같다. 비조사시료(a)에 비하여 조사된 수입 향신료 3종 모두(b)는 g-value 2.0056±0.0005의 singlet 형태의 ESR signal을 나타내었다. 즉, 겨자와 월계수는 조사시료에서 특유의 신호를 나타내어 비조사시료와 뚜렷이 구별할 수 있었다. 그리고 오레가노는 비조사시료에서도 singlet을 보였으나 조사시료와 비교하여 신호 크기가 매우 커서 쉽게 구별할 수 있었는데, 비조사 시료에서 신호를 나타내었으나 조사시료와 비교하여 그 신호 크기의 차가 커서 쉽게 구별할 수 있었다고 보고한 남 등⁽¹³⁾의 마늘과 후추에 관한 연구 결과와 유사하였다. 이상의 결과는 최저 적용선량인 1 kGy에서도 확인이 가능하였다.

한편 셀룰로오스를 포함하고 있는 고춧가루, 후추, 키위, 파인애플, 아몬드, 호두, 세이지, 로즈마리 등 여러 식물성 식품에서 셀룰로오즈 라디칼이라고 불리는 triplet 형태의 ESR 신호를 많이 보여주고 있으나⁽¹³⁻¹⁶⁾, 본 연구의 수입 향신료 3

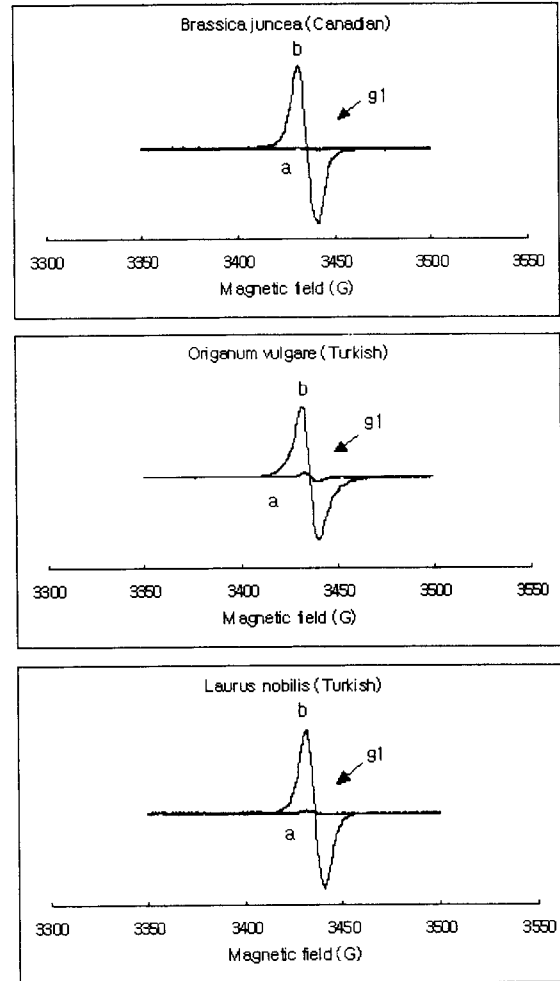


Fig. 1. Characteristic ESR spectra derived from the non-irradiated (a) and irradiated (b) imported spices at 10 kGy.

종의 경우 신호의 모양에 있어서 triplet이 측정되지 않고 singlet 형태를 보였다. triplet 형태의 셀룰로오즈 선의 검지는 셀룰로오즈 함량이 적은 향신료의 경우 관찰하기 어렵다고 한 남 등⁽¹³⁾과 Helle⁽¹⁷⁾ 등의 연구결과와 같았다.

조사선량에 따른 신호의 크기

수입 향신료 3종의 감마선 적용선량에 따른 ESR 신호 크기는 Fig. 2와 같이 모든 적용선량 (1~10 kGy)의 범위에서 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신호 크기도 증가함을 알 수 있었다. Table 1은 조사선량과 생성된 ESR 신호 크기와 회귀식과 상관계수를 나타낸 것으로, 조사직후 겨자는 $y = 3.68 \times 10^2 \chi^{0.75}$, 오레가노는 $y = 4.35 \times 10^2 \chi^{0.59}$, 월계수는 $y = 1.99 \times 10^2 \chi^{0.81}$ 로, 그리고 조사선량과 생성된 ESR 신호 크기와 상관계수인 R² 값은 0.9939~0.9993의 높은 값을 나타내었다.

저장기간에 따른 ESR 신호 크기의 변화

감마선 조사후 저장기간 중에도 방사선 조사로 생성된 ESR 신호의 측정이 어느 정도 가능한지를 알아보기 위하여 시간의 경과에 따른 ESR 신호 크기의 변화를 알아본 결과는 Fig. 3과 같다. 상온에서 12주 후 ESR 신호 크기는 0주째와 비교

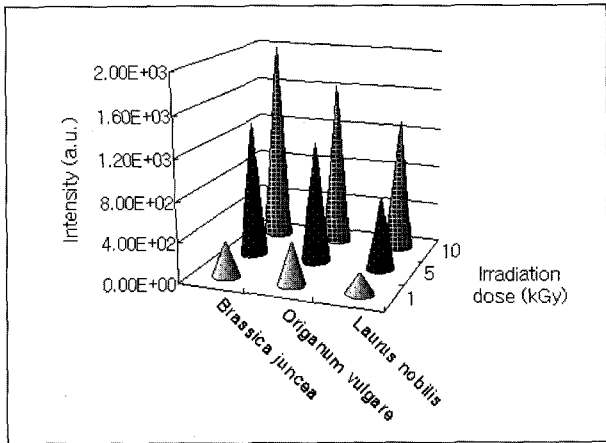


Fig. 2. Dose-dependent ESR signal intensities in the irradiated imported spices.

하여 겨자와 오레가노는 전 저장기간에 걸쳐 서서히 감소하였고 월계수는 2주까지 급격한 감소를 보이고 2주 이후 ESR 신호 크기의 감소 폭이 작았다. 수입 향신료 3종 모두 1kGy에서는 거의 라디칼 농도의 변화가 없었지만 저장기간에 따른 ESR 신호 크기는 선량이 높을수록 그 감소폭이 컸음을 알 수 있었다. 12주간의 저장기간 동안에 측정된 ESR 신호 크기와 조사선량과의 관계를 나타낸 회귀식(Table 1)에서 0주제와 비교하여 12주 후, 겨자는 $y = 3.09 \times 10^2 \chi^{0.60}$ ($R^2 = 0.9891$), 오레가노는 $y = 3.09 \times 10^2 \chi^{0.53}$ ($R^2 = 0.9798$), 월계수는 $y = 0.75 \times 10^2 \chi^{0.63}$ ($R^2 = 0.9626$)으로 나타났다.

Raffi 등⁽¹⁵⁾은 감마선 조사된 향신료의 경우 ESR spectroscopy로 70-90일 동안 신호를 측정할 수 있으며 열처리된 향신료의 경우는 5~6개월 동안 측정 할 수 있다고 보고하여 ESR spectroscopy의 높은 이용성을 강조하였다. 본 실험에 사용된 수입 향신료 3종에서도 상온에서 12주 후 감마선 조사로 생성된 신호는 계속 남아있어 방사선 조사의 여부를 확인할 수 있었다. 또한 Jesus 등⁽¹⁴⁾과 Delincee 등⁽¹⁶⁾은 알콜추출법을 이용한 전처리로 셀룰로오스를 포함한 몇몇 식품의 ESR 검지 감도가 향상됨을 보여주었으나 모든 식물성 식품에서 감도가 향상되지는 않았다. 많은 논문들이 PSL, ESR, TL 방법의 조합으로 향신료, 차, 건조과일과 견과류의 조사처리 유무를 보다 더 확실하게 검지될 수 있음을 보여주었다. PSL은 허브나 향신료 같은 조사식품 확인을 위한 매우 빠르고, 간단하며 값싼 선별법으로 TL과 같이 비슷한 범위의 식

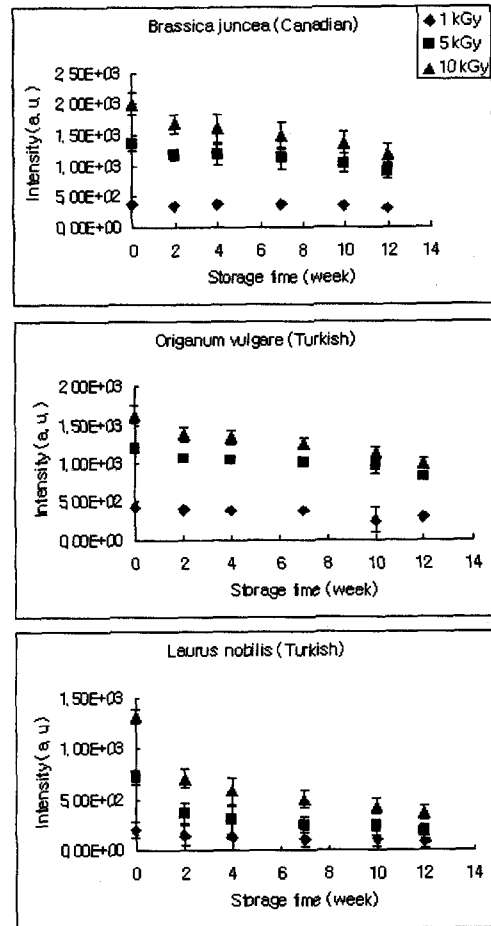


Fig. 3. ESR signal changes of the irradiated imported spices during storage time at room temperature.

품에 적용할 수 있으며⁽¹⁹⁾, 식품에서 충분한 양의 규산염 광물(silicate minerals)이 분리될 수 있다면 TL이 비록 더 성가시고 시간이 오래 걸린다 하더라도 특히 저선량에서 정확한 증거로 이용될 수 있다고 보고하고 있다^(15,16,18,20).

요 약

ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 조사된 수입산 향신료 3종에서 생성된 ESR 신호 크기에 조사선량과 저장기간이 미치는 영향을 조사하였다. 수입산 향신료 3종(겨자, 오

Table 1. Linear regression between irradiation dose and ESR signal intensity of the stored imported spices (unit: arbitrary unit)

Storage time (week)	<i>Brassica juncea</i> (Canadian)	<i>Origanum vulgare</i> (Turkish)	<i>Laurus nobilis</i> (Turkish)
	Regression equation ¹⁾ R ²²⁾	Regression equation R ²	Regression equation R ²
0	$y = 3.68 \times 10^2 \chi^{0.75}$ R ² =0.9942	$y = 4.35 \times 10^2 \chi^{0.59}$ R ² =0.9939	$y = 1.99 \times 10^2 \chi^{0.81}$ R ² =0.9993
2	$y = 3.57 \times 10^2 \chi^{0.69}$ R ² =0.9928	$y = 4.12 \times 10^2 \chi^{0.54}$ R ² =0.9904	$y = 1.42 \times 10^2 \chi^{0.65}$ R ² =0.9808
4	$y = 3.82 \times 10^2 \chi^{0.64}$ R ² =0.9911	$y = 3.97 \times 10^2 \chi^{0.55}$ R ² =0.9872	$y = 1.20 \times 10^2 \chi^{0.63}$ R ² =0.9733
7	$y = 3.77 \times 10^2 \chi^{0.62}$ R ² =0.9899	$y = 3.87 \times 10^2 \chi^{0.53}$ R ² =0.9840	$y = 1.04 \times 10^2 \chi^{0.63}$ R ² =0.9670
10	$y = 3.58 \times 10^2 \chi^{0.60}$ R ² =0.9889	$y = 2.62 \times 10^2 \chi^{0.69}$ R ² =0.9596	$y = 0.95 \times 10^2 \chi^{0.60}$ R ² =0.9648
12	$y = 3.09 \times 10^2 \chi^{0.60}$ R ² =0.9891	$y = 3.09 \times 10^2 \chi^{0.53}$ R ² =0.9798	$y = 0.75 \times 10^2 \chi^{0.63}$ R ² =0.9626

¹⁾χ=irradiation dose, y= ESR signal intensity.

²⁾R²=correlation coefficient between irradiation doses and ESR signal intensity.

레가노, 월계수)를 0, 1, 5 및 10 kGy의 Co-60 감마선을 조사한 후, 이를 시료로 Bruker-EPR spectrometer를 이용하여 ESR 신호를 측정하였다. 실험결과 조사 직후 감마선 조사된 겨자와 월계수는 조사시료에서 특유의 신호를 나타내어 비조사시료와 뚜렷이 구별할 수 있었고 오래가노는 비조사시료에서 single-line을 보였으나 조사시료와 비교하여 신호 크기가 매우 커서 비조사시료와 쉽게 구별할 수 있었다. 모든 적용선량(1~10 kGy)의 범위에서 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신호 크기가 증가하였으며, 조사선량과 생성된 ESR 신호 크기와 상관계수인 R^2 값은 0.9939~0.9993의 높은 값을 나타내었다. 또 상온에서 12주 후에도 ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 조사의 여부를 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

문헌

- Diehi, J.F. Potential and current applications of food irradiation, pp. 291-339. In: Safety of Irradiated Foods. 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, USA (1995)
- Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture. Report of the Project Review Committee Meeting of the Asian Regional Cooperation Project on Food Irradiation, (RAS/0/22), 7-9 April, Bangkok, Thailand (1998)
- IAEA. International atomic energy agency homepage (www.iaea.org/icgfi) (2002)
- Byun, M.W. and Yook, H.S. Internal and external situation of irradiation technology utilization in the food and public health industry. Korean J. Food Preserv. 10: 106-123 (2003)
- Delincee, H. Detection of food treated with ionizing radiation. Trends Food Sci. Technol. 9: 73-82 (1998)
- IAEA. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of current literature. IAEA-TECDOC-587, 172 (1991)
- Raffi, J.J. and Benzaria, S.M. Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. J. Radiat. Steril. 1: 281-304 (1993)
- Stachowics, W., Strzelozak-Burlinska, G. and Michalik, J. Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy for control of irradiated food. J. Sci. Food. Agric. 58: 407-415 (1992)
- Kiyak, N. Identification of irradiated lentils. J. Biol. Phys. 19: 15-18 (1993)
- 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)
- 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)
- Chung, H.W. and Kwon, J.H. Detection and absorbed-dose estimation of electron beam-irradiated dried vegetable using ESR spectroscopy. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 882-885 (1999)
- Nam, H.S. and Yang, J.S. Detection of gamma-irradiated spices by ESR spectroscopy. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 30: 239-242 (2001)
- Jesus, E.F.O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T. Identification and dose determination using ESR measurement in flesh of irradiated vegetable products. Appl. Radiat. Isotopes 52: 1375-1383 (2000)
- Raffi, J., Yordanov, N.D., Chabane, S., Douifi, L., Gancheva, V. and Ivanova, S. Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. Spectrochimica Acta Part A. 56: 409-416 (2000)
- Delincee, H. and Soika, C. Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method. Radiat. Phys. Chem. 63: 437-441 (2002)
- Helle, N. and Linke, B. ESR for detecting gamma irradiated foodstuffs, pp. 8-9. Bruker Report 91/92 (1992)
- Yordanov, N.D., Gancheva, V., Radicheva, M., Hristova, B., Guelev, M. and Penchev, O. Comparative identification of irradiated herbs by the methods of electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. Spectrochimica Acta Part A. 54: 2413-2419 (1998)
- Sanderson, D.C.W., Carmichael, L. and Fisk, S. Establishing luminescence methods to detect irradiated foods. Food Sci. Technol. Today 12: 97-102 (1998)
- Bayram, G. and Delincee, H. Identification of irradiated Turkish foodstuffs combining various physical detection methods. Food Control. In press (2003)

(2003년 8월 25일 접수; 2003년 9월 23일 채택)