

## 감마선 조사된 참깨, 들깨의 조사선량과 저장기간에 따른 free radical 농도의 변화

이은정 · 양재승\*

한국원자력연구소 식품검지실

## Changes of Free Radical Concentrations with Irradiation Dose and Storage Time in Gamma-Irradiated Sesame and Perilla Seeds

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 effect of irradiation dose and storage time on the free radical concentrations in gamma-irradiated sesame (Korean and Sudan) and perilla seeds (Korean). The samples were sealed with packed pyrex tube (50 g respectively) and then irradiated with doses of 0, 1, 5 and 10 kGy at room temperature using a Co-60 irradiator. Each sample in ESR quartz tube were calculated with ESR signals by Bruker-EPR spectrometer for 4 weeks. Free radicals detected for irradiated and unirradiated samples were higher than those of unirradiated ones. Since the free radical concentrations linearly increased with the applied doses (1~10 kGy), highly positive correlation coefficients ( $R^2 = 0.9926 \sim 0.9994$ ) were obtained between irradiation doses and free radical concentrations right after irradiation. Although the free radical concentrations decreased with storage time, the signals of free radical in irradiated samples were observed even after 4 weeks of storage at room temperature.

**Key words:** ESR spectroscopy, free radical, irradiation, detection, sesame and perilla seeds

### 서 론

식품조사는 1950년대 이후부터 과학적 관심을 끌기 시작하여 생선, 패류, 닭고기, 해산물, 곡류, 과채류, 땅콩류와 향신료 등 많은 식품에 조사가 이루어졌다<sup>(1)</sup>. 현재 약 40개국에서 식품의 방사선 조사를 상업적으로 이용하고 있으며<sup>(2)</sup>, 방사선 조사 허용 품목 및 허용 조사량을 규정하고 적절한 표지를 하도록 하고 있다. 그러나, 방사선 조사 식품이 본격적으로 생산되고 있는 현실에서는 방사선 조사 식품에 대한 소비자들의 신뢰를 높이기 위해 표시 규정(labeling)의 준수가 필요하며, 이를 위하여 방사선 조사 여부의 검지 방법이 요구된다<sup>(3)</sup>.

방사선 조사 식품의 검지 방법에 관한 연구는 여러 국제기구 및 국가기관의 지원하에 선진국에서 연구가 진행되어 왔으며, 그 결과 방사선 조사시 식품에서 일어나는 물리적,

화학적 및 생물학적 변화에 기초한 검지 방법 연구가 계속 진행되고 있다<sup>(4)</sup>.

이들 검지 방법 중 ESR spectroscopy에 의한 측정방법은 방사선 조사시 입사된 에너지의 일부가 분자결합을 붕괴시켜 방출된 자유라디칼이나 이온들을 비파괴적으로 검지할 수 있는 가장 유망한 방법 중의 하나로써<sup>(5-7)</sup> 뼈나 씨, 셀룰로오스 그리고 sugar를 함유한 저수분 함유식품의 검지기술로 적용하고 있다<sup>(8)</sup>. 이 방법으로 이미 육류<sup>(9-11)</sup>, 어류<sup>(12,13)</sup>, 조개류<sup>(14)</sup>, 향신료<sup>(15,16)</sup>, 건조과일<sup>(17,18)</sup>, 건조채소<sup>(19,20)</sup>, 곡류<sup>(21,22)</sup>에 대한 적용 연구가 수행된 바 있다.

참깨와 들깨는 수확 후 건조 및 유통과정에서 해충과 미생물에 의한 오염 가능성이 높으므로<sup>(23,24)</sup> 위생적 품질 개선을 위해 방사선 조사의 필요성이 인정되고 있다.

참깨와 들깨에 관한 검지 방법으로 국내에서는 pulsed photostimulated luminescence(PPSL)<sup>(25)</sup>와 thermoluminescence(TL)<sup>(24)</sup>에 관한 연구가 진행되었지만 electron spin resonance(ESR) spectroscopy를 이용한 연구는 전무하다.

본 연구는 ESR spectroscopy를 이용하여 국내에서 많이 소비되고 있는 국내산 참깨와 수단산 참깨의 free radical 특성 비교 및 국내산 참깨와 들깨의 free radical 특성 비교, 방사선 조사 선량 판별과 저장기간에 따른 변화를 알아보았다.

\*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

재료 및 방법

시료 및 전처리

본 실험에 사용된 국내산 참깨와 들깨는 농협에서 구입하였고, 수단산 참깨는 수입상에 의뢰하여 구입하였으며 방사선 조사 전에 ESR spectroscopy를 이용하여 예비 측정을 통해 조사되지 않은 것으로 50 g씩 pyrex tube에 넣고 밀봉하여 한국원자력연구소의 100,000 Ci Co-60 감마선 조사시설(AECL IR-79, Canada)을 이용하여 상온에서 8.3 Gy/min의 선량률로 각 시료마다 3개씩 0, 1, 5 및 10 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 흡수선량은 ceric cerous dosimeter로 확인하였다.

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 120 mg씩 넣은 후 이 튜브를 spectrometer내 필요한 자장을 걸어줄 수 있는 전자석의 양극사이에 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 4주간 보관하면서 일정기간에 따라 ESR 신호를 측정하였다.

방사선 조사된 국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨의 ESR spectroscopy는 magnetic center field 3475 G, microwave frequency 9.719 GHz, microwave power 0.636 mW, signal channel의 time constant 0.640 ms, sweep time 10.486 s,

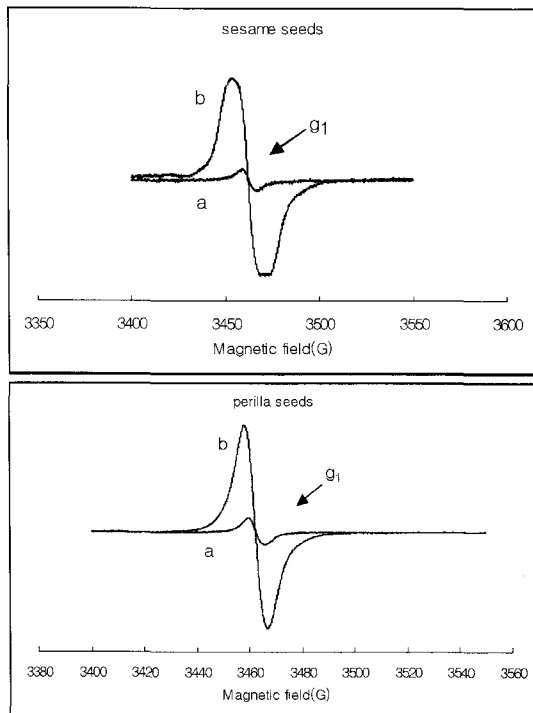


Fig. 1. Characteristic ESR spectra derived from non-irradiated (a) and irradiated (b) sesame and perilla seeds at 10 kGy.

receiver gain 54 dB, modulation amplitude 5.00 G, modulation frequency 100 kHz의 조건으로 23°C에서 측정하였다.

결과분석

ESR 측정 결과는 Bruker Win-EPR과 Simponia의 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록하였다. Free radical 농도는 ESR 신호의 강도로서 적용자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 나타내어 중심 peak의 면적으로 정량화하여 시료별 선량마다 3개씩을 평균내어 평균±표준편차로 나타내었다. 단위는 arbitrary unit를 사용하였고, 걸어준 자장(magnetic field)과 microwave frequency 값들의 비인 g-value로 ESR 특성 peak을 나타내었다.

결과 및 고찰

ESR spectra 및 조사선량에 따른 라디칼 농도

참깨와 들깨의 비조사시료와 10 kGy 조사된 시료에 대한 ESR spectra는 Fig. 1과 같다. 조사시료(b)에서 국내산 참깨는  $g_1 = 2.0055 \pm 0.00008$ , 수단산 참깨는  $g_1 = 2.0055 \pm 0.00012$ , 국내산 들깨는  $g_1 = 2.0057 \pm 0.00005$ 에서 라디칼 특유의 신호를 나타내었으며, 비조사시료와 비교하여 조사시료의 신호크기가 매우 커서 비조사시료와 쉽게 구별할 수 있었다. 이는 본 연구의 최저 적용 선량인 1 kGy에서도 확인할 수 있었다.

국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨의 감마선 적용선량에 따라 라디칼 농도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 적용선량(1~10 kGy)의 범위에서 조사선량이 증가함에 따라 라디칼의 농도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 Desrosiers 등<sup>(26)</sup>과 Lea 등<sup>(27)</sup>이 10 kGy의 선량에서 조사선량과 ESR signal intensity 사이에는 직선적인 관계를 나타낸다고 보고하여 본 결과와 일치하였다. 국내산 참깨와 수단산 참깨의 라디칼 농도는 거의 차이가 없어서 참깨의 원산지별 라디칼 농도의 차이가 없음을 확인하였고, 국내산 참깨와 국내산 들깨의 경우 국내산 들깨의 라디칼 농도가 훨씬 크게 나타나 들깨가 참깨에 비해 높은 라디칼 농도임을 확인하였다. Table 1은 조사선량과 생성된 라디칼의 농도와 회귀식과 상관계수를 나

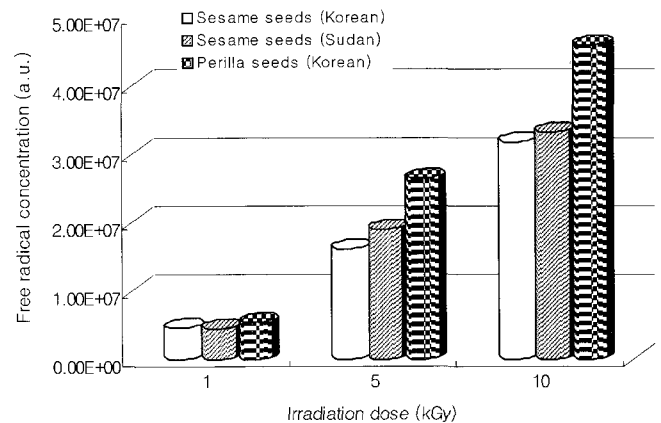


Fig. 2. Free radical concentrations derived from irradiated sesame and perilla seeds.

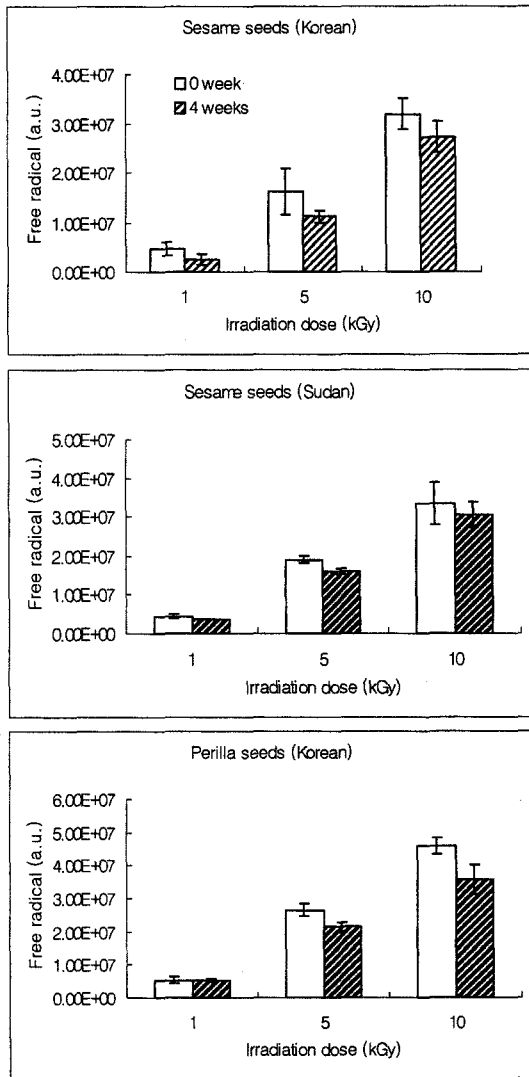


Fig. 3. Changes of free radical concentrations of sesame and perilla seeds after storage for 4 weeks at room temperature.

타낸 것으로 조사직후 국내산 참깨는  $y = (3.0x+1.3) \times 10^6$ , 수단산 참깨는  $y = (3.1x+1.8) \times 10^6$ , 국내산 들깨는  $y = (4.4x+2.0) \times 10^6$ 으로, 그리고 조사선량과 생성된 라디칼 농도간의 상관 계수인  $R^2$  값은 0.9926~0.9994의 높은 값을 나타내었다. Jesus

등<sup>(28)</sup>은 당근의 경우 적용선량에서  $R^2$  값이 0.991의 높은 값을 나타낸다고 보고하였고, Kwon 등<sup>(20)</sup>은 건조된 양배추, 당근, 청경채의  $R^2$  값이 0.9 이상을 보였고 건조된 마늘과 골파는 0.8 이하의 값을 보였으며 이러한 결과들은 건조채소류의 ESR spectroscopy의 검지에 있어서 적용 효율성을 뒷받침한다고 보고하여 조사선량과 생성된 라디칼 농도간의 상관 계수  $R^2$  값이 ESR spectroscopy의 검지에 있어서 적용 효율성 판단의 기준이 될 수 있을 것이다. Yi 등<sup>(25)</sup>은 PPSL을 이용한 참깨, 들깨의 검지에서 방사선 조사선량과 photon counts간의  $R^2$  값이 0.5845 이상을 보였다고 하였는데, 이로써 ESR spectroscopy에 의한 검지방식이 선량추정에 더 유용함을 알 수 있었다.

저장기간에 따른 라디칼 농도의 변화

감마선 조사후 저장기간 중에도 방사선 조사로 생성된 라디칼의 측정이 가능한지를 알아보기 위하여 시간의 경과에 따른 ESR 신호 크기의 변화를 알아본 결과는 Fig. 3과 같다. 상온에서 4주 후 ESR 신호 크기는 0주째와 비교하였을 때, 10 kGy에서 남아있는 라디칼의 양은 국내산 참깨 85%, 수단산 참깨 91%, 국내산 들깨 78%로 나타났다. 또한 1 kGy의 선량에 비해 10 kGy의 선량에서 라디칼 농도의 감소가 크게 나타나 선량이 높을수록 라디칼 농도의 감소폭이 컸음을 알 수 있었다. Murrieta 등<sup>(29)</sup>의 연구에서 방사선 조사된 oat, corn 및 wheat의 free radical이 15일에서 40일 사이에 거의 안정하게 남아있어 검지가 가능하였다고 보고하여 본 연구와 비슷한 결과를 보였다. 4주간의 저장기간 동안에 측정된 라디칼 농도와 조사선량과의 관계를 나타낸 회귀식(Table 1)에서 0주째와 비교하여 4주 후, 국내산 참깨는  $y = (2.7x+0.1) \times 10^6 (R^2 = 0.9887)$ , 수단산 참깨는  $y = (2.9x+0.8) \times 10^6 (R^2 = 0.9994)$ , 국내산 들깨는  $y = (3.3x+2.9) \times 10^6 (R^2 = 0.9912)$ 으로 나타났다. 10 kGy의 선량에서 각 시료의 저장기간에 따른 라디칼 농도의 변화를 나타낸 회귀식에서 y는 라디칼 농도이며, x는 저장기간 일 때 국내산 참깨는  $y = 3.2x^{-0.1128} \times 10^7 (R^2 = 0.9684)$ , 수단산 참깨는  $y = 4.5x^{-0.1877} \times 10^7 (R^2 = 0.9807)$ , 국내산 들깨는  $y = 4.6x^{-0.1017} \times 10^7 (R^2 = 0.9869)$ 으로 나타났다. 국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨에서 일정기간 후에도 감마선 조사로 생성된 라디칼이 남아있어 상온에서 4주 후에도 ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 조사의 여부를 확인할 수 있었다.

Table 1. Linear regression between irradiation dose and free radical concentrations of stored sesame and perilla seeds

(unit: arbitrary unit)

Storage time (week)	Sesame seeds (Korean)		Sesame seeds (Sudan)		Perilla seeds (Korean)	
	Regression equation <sup>1)</sup>	R <sup>22)</sup>	Regression equation	R <sup>2</sup>	Regression equation	R <sup>2</sup>
0	$y = (3.0x+1.3) \times 10^6$	0.9994	$y = (3.1x+1.8) \times 10^6$	0.9954	$y = (4.4x+2.0) \times 10^6$	0.9926
1	$y = (2.9x+0.5) \times 10^6$	0.9977	$y = (3.1x+1.2) \times 10^6$	0.9968	$y = (3.7x+2.8) \times 10^6$	0.9925
2	$y = (2.7x+1.2) \times 10^6$	0.9998	$y = (3.1x+0.1) \times 10^6$	0.9996	$y = (3.5x+2.3) \times 10^6$	0.9886
4	$y = (2.7x+0.1) \times 10^6$	0.9887	$y = (2.9x+0.8) \times 10^6$	0.9994	$y = (3.3x+2.9) \times 10^6$	0.9912

<sup>1)</sup>x=irradiation dose, y= free radical concentration.

<sup>2)</sup>R<sup>2</sup>=correlation between irradiation doses and free radical concentrations.

## 요 약

ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 조사된 국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨에서 생성된 라디칼 농도에 조사선량과 저장기간이 미치는 영향을 조사하였다. 시료를 50 g씩 pyrex tube에 넣고 밀봉하여 0, 1, 5 및 10 kGy의 Co-60 감마선을 조사하고 각각의 시료를 직경 4 mm의 ESR 석영튜브에 120 mg씩 넣은 후 상온에서 4주간 보관하면서 일정기간에 따라 Bruker-EPR spectrometer를 이용하여 ESR 신호를 측정하였다. 실험결과 조사 직후 감마선 조사된 국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨는 비조사시료와 비교하여 조사시료의 신호 크기가 매우 커서 비조사시료와 쉽게 구별할 수 있었다. 적용선량의 범위에서(1~10 kGy) 조사선량이 증가함에 따라 라디칼 농도는 비례적으로 증가하였으며, 선량의 증가에 따른 라디칼 농도의 증가를 나타낸 R<sup>2</sup>는 0.9926~0.9994의 높은 값을 나타내었다. 국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨의 라디칼 신호는 4주간의 저장 후에도 관찰할 수 있어 ESR spectroscopy를 이용한 국내산 참깨와 들깨, 수단산 참깨의 방사선 조사여부 판별은 4주간의 저장 후에도 측정 가능한 방법임을 알 수 있었다.

## 감사의 글

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

## 문 헌

1. Yang, J.S. Methods for identification of irradiated foods. *J. Food Hyg. Safety*, 12: 160-174 (1997)
2. IAEA homepage: [www.iaea.org/icgfi](http://www.iaea.org/icgfi) (2002)
3. Kim, H.K., Kang, D.S., Choi, M.G. and Kwon, J.H. Detection of irradiated dried cereals from Korea and China by viscometric method. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 645-650 (2001)
4. Nam, H.S., Ly, S.Y. and Yang, J.S. Detection of gamma-irradiated dried fruits by measuring of free radicals. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 423-426 (2001)
5. Gray, R. New physicochemical techniques for the characterization of complex food systems. *Electron spin resonance spectroscopy for detection of irradiation food*. Glasgow (United Kingdom), Blachie: 86-108 (1995)
6. Morazzoni, F., Scotti, R. and Leonardi, M. On the use of ESR for the identification of irradiated food. *Chimicaoggi-Chemistry today-Int. J. Chem. Biotechnol. Dec.*: 37-41 (1990)
7. Raffi, J. and Agnel, J.P. Identification of ionized foodstuffs. In *ESR applications in organic and bioorganic materials*. Catoire, B. (ed.). Springer-Verlay, Berlin: 135-143 (1992)
8. Yang, J.S. General Survey detection methods for irradiated foods. *J. Korean Nuclear Society*, 29: 500-507 (1997)
9. Desrosiers, M.F., McLaughlin, W.L., Sheahan, L.A., Dodd, N.J.F., Lea, J.S. and Evans, J.C. Co-trial on ESR identification and estimates of r-ray and electron absorbed doses given to meat and bones. *Int. J. Food Sci. Technol.* 25: 682-691 (1990)
10. Durate, C.L., Villavicencio, A.L.C.H., Del Mastro, N.L. and Wiendl, F.M. Detection of bone. *Radiat. Phys. Chem.* 46: 689-692 (1995)
11. Yang, J.S., Kim, C.K. and Lee, H.J. Detection of irradiated chicken, pork and beef by ESR spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 606-611 (1999)
12. Raffi, J. Proposed standard method of EPR detection of irradiated fish. *Int. J. Food Sci. Technol.* 27: 111-124 (1992)
13. Jose, M.A., Empis, H.A., Silva, M.L. and Nunes, E.M.A. Detection of irradiated fish using EPR of fish bone. Signal intensity and stability. *Fisheries Research* 21: 471-475 (1995)
14. Nam, H.S. and Yang, J.S. ESR spectroscopy for detecting gamma-irradiated shellfishes. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 43-47 (2001)
15. Uchiyama, S., Kawamura, Y. and Saito, Y. Identification of r-irradiated species by electron spin resonance (ESR) spectrometry. *J. Food Hyg. Soc. Jap.* 31: 499-506 (1990)
16. Chabane, S., Pouliquen-Sonaglia, I. and Raffi, J. Detection of irradiated spices by different physical techniques. *Canadian J. of Physiology and Pharmacology*, 79: 103-108 (2001)
17. Esteues, M.P., Andrade, M.E., Empis, J. Detection of prior irradiation of dried fruits by electron spin resonance (ESR). *Radiat. Phys. Chem.* 55: 737-742 (1999)
18. Mischke, J., Helle, N., Linke, B., Schreiber, G.A. and B gl, K.W. Electron spin resonance measurements on dried fruit. Carbohydrate composition and ESR signal structure of irradiated fruit. *Zeitschrift Fur Ernährungswissenschaft*, 33: 258-266 (1994)
19. 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)
20. 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)
21. Adem E., Munoz P.E., Gleason V.R., Murrieta S.H., Aguilar S.G. and Uribe R.R. Electron paramagnetic resonance studies of gamma-irradiated corn. *Appl. Radiat. Isot.* 44: 419-422 (1993)
22. Munoz P.E., Adem E., Burillo G., Gleason V.R. and Murrieta S.H. ESR studies of irradiated ground corn as a dosimeter. *Radiat. Phys. Chem.* 43: 311-313 (1994)
23. Lee, H.J., Byun, M.W. and Kim, K.S. Detection of radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones in irradiated perilla seeds. *J. Food Protect.* 63: 1563-1569 (2000)
24. Yi, S.D. and Yang, J.S. Thermoluminescence of mineral separated from imported sesame and perilla seeds treated with ionizing radiation. *Food Sci. Biotechnol.* 10: 231-235 (2001)
25. Yi, S.D., Woo, S.H. and Yang, J.S. Pulsed Photostimulated Luminescence (PPSL) of irradiated importation sesame and perilla seeds. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33: 173-177 (2001)
26. 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)
27. Lea, J.S., Dodd, N.J.F. and Swallow, A.J. A method of testing for irradiation of poultry. *Int. J. Food Sci. Technol.* 23: 625-632 (1988)
28. Jesus, E.F.O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T.: Identification and dose determination using ESR measurements in flesh of irradiated vegetable products. *Appl. Radiat. Isot.* 52: 1375-1383 (2000)
29. Murrieta, H.S., Munoz E.P., Adem, E., Burillo, G., Vazquez, M. and Cabrera, E.B. Effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated oat, corn and wheat. *Appl. Radiat. Isot.* 47: 1657-1661 (1996)

(2002년 4월 16일 접수)