

ESR Spectroscopy에 의한 감마선 조사된 한약재의 검지

- 연구노트 -

이은정 · 양재승[†]

한국원자력연구소 식품검지실

Detection of Gamma-Irradiated Korean Medicinal Herbs by ESR Spectroscopy

Eun-Jeong Lee and Jae-Seung Yang[†]

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

Abstract

Study was carried out with electron spin resonance (ESR) spectroscopy to identify irradiated Korean medicinal herbs. *Pueraria thunbergiana* Benth., *Angelica gigas* Nakai, *Agaricus blazei* Murill and *Astragalus membranaceus* Bunge were irradiated with doses of 0, 1, 5 and 10 kGy at room temperature using a Co-60 irradiator. The irradiated Korean medicinal herbs exhibited an asymmetric absorption, which was different from the non-irradiated ones. The strength of ESR signals linearly increased by dose-dependent manner (1~10 kGy) and highly positive correlation coefficients ($R^2=0.9428\sim0.9942$) were obtained between the irradiation doses and the corresponding ESR signal intensities. Detection of the irradiated Korean medicinal herbs was possible even after 6 weeks of storage although the signal intensities of the irradiated samples decreased until 2 weeks at room temperature.

Key words: ESR spectroscopy, irradiation, detection, Korean medicinal herb

서 론

국민 생활수준 향상 및 건강에 관한 관심 고조로 사람들은 건강식품에 많은 관심을 갖게 됨에 따라 건강식품의 가공원료인 한약재의 수요가 급증하고 있다(1). 이렇게 한약재의 수요는 증가하는데 반해 한약자원은 한정되어 있어서, 한약재료는 대량 재배, 생산체제로 변화하고 있다. 식물, 동물 및 광물의 천연산물을 그대로 또는 간단히 가공하는 한약재나 건강식품은 사실상 위생안전성에 있어서는 아주 미흡하다(2). 지금까지 한약재의 위생화 기술로 이용되어 온 방법으로는 화학약품처리, ethylene oxide(EO) 훈증법 등을 들 수 있는데, 이들은 살균 효과의 불충분, 품질열화, 2차 오염 가능성, 환경 공해 등으로 인하여 그 사용이 제한되고 있다(3-6). 결국 한약재의 색과 맛, 형태적 특성을 보전할 수 있고, 해충, 기생충, 병원성 세균, 곰팡이 및 효모를 효과적으로 제거하여 저장기간의 연장 등 유용성이 인정된 방사선 조사방법이 관심의 초점이 되고 있다(7-12).

방사선 조사식품에 대한 소비자들의 신뢰와 선택권을 주기 위해서는 표시 규정을 확립할 필요가 있으며, 표시 규정을 확립하기 위해서는 방사선 조사여부를 알 수 있는 검지방법이 필요하다(13).

식품의 방사선 조사여부를 알 수 있는 검지방법 중에는 물리적 분석방법으로 TL(thermoluminescence)(14,15), PSL(photo-

tostimulated luminescence)(16,17), ESR (electron spin resonance)(18,19) spectroscopy 등이 있다.

ESR spectroscopy 검지방법은 방사선 조사시 입사된 에너지의 일부가 분자결합을 붕괴시켜 방출된 이온이나 자유 라디칼을 측정하는 것으로, 다른 검지방법들에 비해 시료에 손상을 주지 않고 간편하고 신속하게 측정이 가능한 이점이 있다(20, 21). 이 방법은 뼈를 포함하고 있는 식품(가금류, 어류), 껍질을 포함하고 있는 식품, 과실류, 향신료, 건조버섯 등에 이용되고 있으며(22-24), 식품의 종류마다 생성된 자유 라디칼이 다르기 때문에 특이한 ESR signal을 나타낸다(25).

지금까지 국내에서 방사선 조사된 한약재의 검지방법에 관한 연구는 백삼분말의 PSL-TL 다중검지방법(26)에 관한 연구가 있으나, ESR spectroscopy를 이용한 한약재의 연구는 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구는 국내에서 많이 소비되고 있는 한약재 4종을 선별하여 ESR spectroscopy를 이용한 한약재의 방사선 조사 여부 판별과 저장기간에 따른 판별 가능기간을 알아보았다.

재료 및 방법

시료 및 전처리

본 실험에 사용된 시료는 시중에 판매되고 있는 국내산 한약

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

재 4종으로 칩, 당귀, 아가리쿠스, 황기를 사용하였다. 이들 시료를 50 g씩 10×10 cm의 PE(polyethylene) bag에 넣고 밀봉하여 한국원자력연구소에 있는 선원이 100,000 Ci인 Co-60 감마선 조사시설(AECL IR-79, Canada)을 이용하여, 상온에서 83 Gy/min의 선량률로 각 시료마다 3개씩 0, 1, 5 및 10 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 흡수선량은 ceric cerous dosimeter(Marcel·Dekker Inc., New York, USA)로 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 석영튜브(707-SQ-150M, Wilmad, USA)에 100 mg씩 넣은 후, 이 튜브를 자장을 걸어줄 수 있는 전자석의 양극사이에 있는 공명기에 넣은 다음 일정한 파장의 마이크로웨이브에서 에너지 흡수가 관찰될 때까지 자장강도를 올려서 측정하였다. 또한 시료를 상온에서 6주간 보관하면서 방사선 조사로 생성된 라디칼을 확인하기 위하여 일정한 기간에 따라 ESR 신호를 측정하였다.

방사선 조사된 한약재의 ESR spectroscopy 측정조건은 magnetic center field 3475 G, microwave frequency 9.719 GHz, microwave power 0.635 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 kHz로 하였으며, 23°C에서 측정하였다.

결과분석

ESR 측정 결과는 Bruker Win-EPR과 Simponia의 소프트

웨어 프로그램을 이용하여 기록하였으며, ESR 신호는 적용자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 나타내었다. ESR 신호의 강도는 일차미분 분광곡선의 중심 peak의 높이로 정량화하여 arbitrary unit를 사용하여 나타내었다. 걸어준 자장(magnetic field)과 microwave frequency 값들의 비인 g-value로 ESR 특성 peak을 나타내었다.

결과 및 고찰

ESR spectra 및 조사선량에 따른 신호의 크기

비조사 한약재와 10 kGy로 조사된 한약재에 대한 ESR spectra는 Fig. 1과 같았다. 비조사시료의 ESR spectra는 특성 peak를 나타내지 않았으나 조사시료에서 한약재 4종의 g-value는 2.005에서 ESR 특성 신호를 나타내어 비조사시료와 뚜렷하게 구별할 수 있었고, 최저 적용 선량인 1 kGy에서도 이 peak를 확인할 수 있었다.

한약재 4종의 방사선 조사선량에 따른 ESR 신호 크기는 Fig. 2에 나타내었다. 모든 적용선량 (1~10 kGy)의 범위에서 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신호 크기가 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. Desrosiers 등(27)과 Lea 등(28)이 10 kGy 이하의 선량에서는 조사선량과 ESR signal intensity 사이에는 직선적인 관계를 나타낸다고한 보고와 일치하였다.

또, Table 1은 조사선량과 ESR 신호 크기와의 회귀식과 상관계수를 나타낸 것으로 조사직후 칩은 $y=16.52 \times 10^2 \chi^{0.64}$, 당귀는 $y=10.28 \times 10^2 \chi^{0.80}$, 아가리쿠스는 $y=6.35 \times 10^2 \chi^{0.75}$, 황기는 $y=4.01 \times 10^2 \chi^{0.61}$ 로 되었으며 조사선량과 ESR 신호의 크기와의 상관계수인 R^2 값은 0.9428~0.9942로 높은 값을 나타내었다.

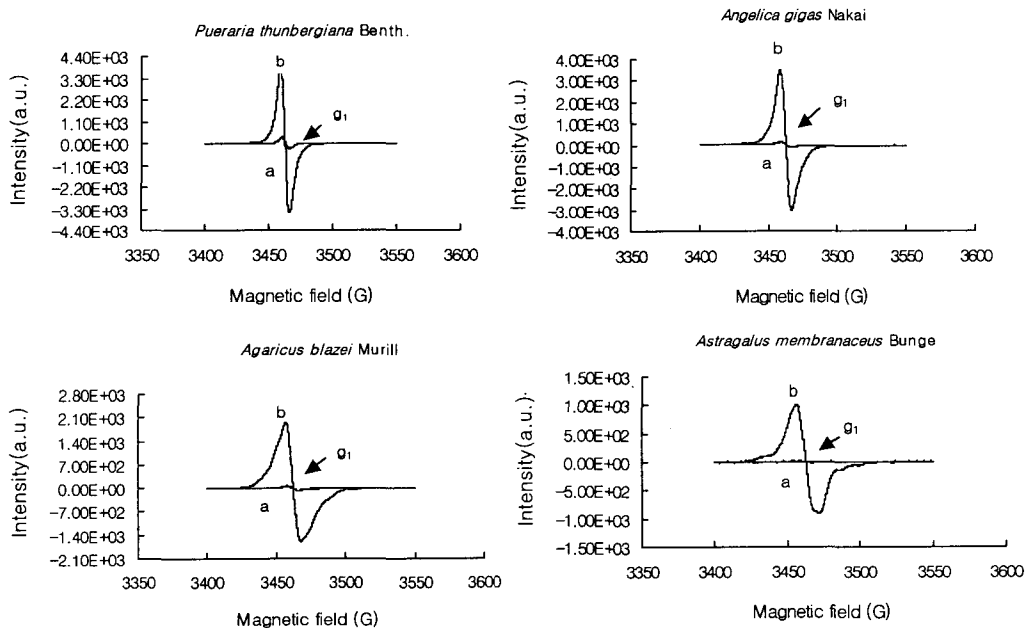


Fig. 1. Characteristic ESR spectra derived from non-irradiated (a) and irradiated (b) Korean medicinal herbs at 10 kGy.

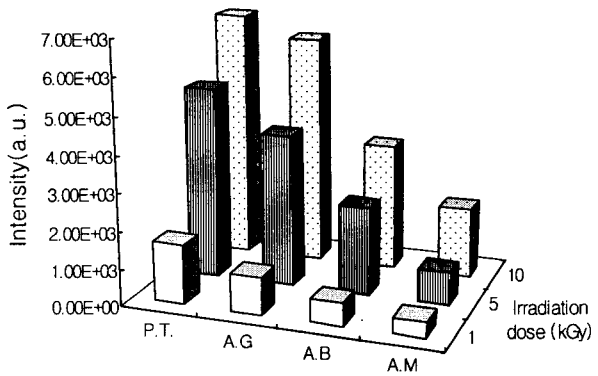


Fig. 2. Dose-dependent ESR signal intensity in irradiated Korean medicinal herbs.

P.T., *Pueraria thunbergiana* Benth.; A.G., *Angelica gigas* Nakai; A.B., *Agaricus blazei* Murill; A.M., *Astragalus membranaceus* Bunge.

Kwon 등(29)은 건조된 양배추, 당근, 청경채의 R² 값이 0.9 이상을 보였고 건조된 마늘과 골파는 0.8 이하의 값을 보였으며 이러한 결과들은 건조채소류의 ESR spectroscopy의 검지

에 있어서 적용 효율성을 뒷받침한다고 보고하여 조사선량과 생성된 라디칼 농도간의 상관계수 R² 값이 ESR spectroscopy의 검지 있어서 적용 효율성 판단의 기준이 됨을 알 수 있었다.

저장기간에 따른 ESR 신호 검지

감마선 조사 후 저장기간 중에도 방사선 조사로 생성된 ESR 신호 크기의 변화를 알아본 결과는 Fig. 3과 같았다. 10 kGy의 선량에서 한약재 4종은 0주에서 2주 사이에 ESR 신호 크기의 감소폭이 컸고 2주 이후로는 어느 정도 일정한 신호 크기를 보였으며, 1 kGy의 선량에 비해 10 kGy의 선량에서 ESR 신호 크기의 감소폭이 크게 나타나 선량이 높을수록 ESR 신호 크기의 감소폭이 컸음을 알 수 있었다. 또, 상온에서 6주 후 황기는 칩, 당귀나 아가리쿠스에 비해 ESR 신호 크기가 0주째와 비교하여 감소량이 컸으며, 반면에 당귀는 신호 크기의 변화가 거의 없었다.

6주간의 저장기간 동안에 측정된 ESR 신호 크기와 조사선량과의 관계를 나타낸 회귀식(Table 1)에서 칩은 $y=13.26 \times 10^2 \chi^{0.55}$ (R²=0.9759), 당귀는 $y=10.65 \times 10^2 \chi^{0.72}$ (R²=0.9859), 아가

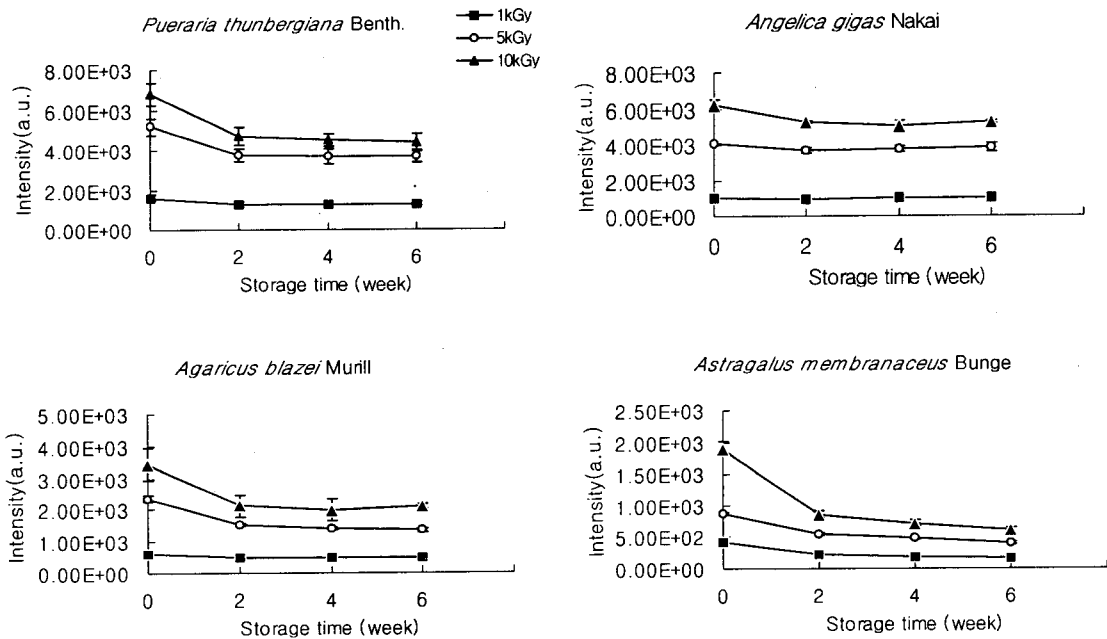


Fig. 3. ESR intensity changes of irradiated Korean medicinal herbs during storage at room temperature.

Table 1. Linear regression between irradiation dose and ESR signal intensity of irradiated Korean medicinal herbs

(unit: arbitrary unit)

Storage time (week)	<i>Pueraria thunbergiana</i> Benth.	<i>Angelica gigas</i> Nakai	<i>Agaricus blazei</i> Murill	<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge
	Regression equation ¹⁾ R ² 2)	Regression equation R ²	Regression equation R ²	Regression equation R ²
0	$y = 16.52 \times 10^2 \chi^{0.64}$ 0.9852	$y = 10.28 \times 10^2 \chi^{0.80}$ 0.9942	$y = 6.35 \times 10^2 \chi^{0.75}$ 0.9923	$y = 4.01 \times 10^2 \chi^{0.61}$ 0.9428
2	$y = 13.01 \times 10^2 \chi^{0.58}$ 0.9818	$y = 9.64 \times 10^2 \chi^{0.76}$ 0.9904	$y = 4.91 \times 10^2 \chi^{0.65}$ 0.9919	$y = 2.14 \times 10^2 \chi^{0.59}$ 0.9993
4	$y = 13.40 \times 10^2 \chi^{0.55}$ 0.9794	$y = 10.52 \times 10^2 \chi^{0.71}$ 0.9837	$y = 4.73 \times 10^2 \chi^{0.64}$ 0.9953	$y = 1.89 \times 10^2 \chi^{0.57}$ 0.9998
6	$y = 13.26 \times 10^2 \chi^{0.55}$ 0.9759	$y = 10.65 \times 10^2 \chi^{0.72}$ 0.9859	$y = 4.69 \times 10^2 \chi^{0.65}$ 0.9996	$y = 1.63 \times 10^2 \chi^{0.56}$ 0.9998

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

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

리쿠스는 $y=4.69 \times 10^2 x^{0.65}$ ($R^2=0.9996$), 황기는 $y=1.63 \times 10^2 x^{0.56}$ ($R^2=0.9998$)으로 나타났다.

위의 결과는 백삼분말을 물리적 검지방법인 PSL-TL 다중검지로 측정된 결과 방사선 조사 여부 확인이 가능하다고 한 보고(26)와 물리적 방법인 ESR spectroscopy로 조사된 효소분말을 검지한 결과 방사선 조사 선원에 관계없이 방사선 조사 여부 뿐만 아니라 흡수선량의 예측 가능성이 확인되었다고 한 보고(30)와 비슷하였다.

한약재 4종인 칩, 당귀, 아가리쿠스 그리고 황기는 일정기간 후에도 감마선 조사로 생성된 ESR 신호가 남아있어 상온에서 6주 후에도 ESR spectroscopy를 이용하여 방사선 조사의 여부를 확인할 수 있었다.

요 약

ESR spectroscopy를 이용하여 한약재의 방사선 조사여부를 확인하였다. 국내산 한약재 4종으로 칩, 당귀, 아가리쿠스, 황기를 0, 1, 5 및 10 kGy의 Co-60 감마선을 조사한 후, 이를 시료로 Bruker-EPR spectrometer를 이용하여 조사로 생성된 라디칼을 측정하였다. 실험결과 조사 직후 감마선 조사된 한약재 4종은 ESR 특성 신호를 나타내어 비조사시료와 확실하게 구별할 수 있었다. 적용선량의 범위에서(1~10 kGy) 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신호 크기는 직선적으로 증가하였으며, 선량의 증가에 따른 신호 크기의 증가를 나타낸 R^2 값은 0.9428~0.9942의 높은 값을 나타내었다. 또, 이들 신호는 상온에서 2주까지는 감소하였으나 저장기간 후에도 관찰할 수 있었으므로 ESR spectroscopy를 이용한 한약재의 방사선 조사 여부 판별은 6주간의 저장 후에도 측정 가능한 방법임을 알 수 있었다.

감사의 글

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

문 헌

- Jo SK, Park HR, Yu YB, Song BC, Yee ST. 2000. Stability in immunomodulation activity of irradiated *Angelica gigas* Nakai. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 134-139.
- Lee JM, Lee SH, Kim HM. 2000. Use of oriental herbs as medicinal food. *Food Ind Nutr* 5(1): 50-56.
- Kim YS, An DS, Woo KL, Lee DS. 1997. Moisture sorption isotherm and quality deterioration of dry jujube. *Korean J Post-harvest Sci Technol* 4: 33-38.
- Jung GT, Ju IO, Choi JS. 1998. Studies on drying and preservation of Omija (*Schizandra chinensis* BAILL.). *Korean J Post-harvest Sci Technol* 5: 217-223.
- Anon. 1993. Food safety. *Food Irradiation Newsletter* 17: 4-10.
- Naito S, Okada Y, Sakai T. 1988. Studies on utilization of ozone in food preservation. V. Changes in microflora of ozone-treated cereals, grains, peas, beans and spices during storage. *J Jpn Soc Food Sci Technol* 35: 69-77.
- Kwon JH, Byun MW, Lee SJ. 1994. Comparative effects of gamma irradiation and ethylene oxide fumigation on sorption properties and microbiological quality of white ginseng powder. *Korean J Food Sci Technol* 26: 272-277.
- Kwon JH, Byun MW, Cho HO, Kim JS, Lee GD. 1995. Organoleptic quality of white ginseng powder as influenced by different conditions of decontamination and storage. *Korean J Post-harvest Sci Technol* 2: 163-171.
- Kwon JH, Belanger JMR, Sigouin M, Lanthier J, Willemot C, Pare JRJ. 1990. Chemical constituents of Panax ginseng exposed to γ -irradiation. *J Agric Food Chem* 38: 830-833.
- Juri ML, Ito H, Watanabe H, Tamura N. 1986. Distribution of microorganism in spices and their decontamination by gamma-irradiation. *Agri Biol Chem* 50: 347-350.
- Kwon JH, Belanger JMR, Pare JRJ. 1989. Effects of ionizing energy treatment on the quality of ginseng products. *Radiat Phys Chem* 34: 963-966.
- Yu YB, Jo SK. 2000. Evaluation on the safety of γ -irradiated *Angelica gigas* Nakai. Stability of active components and safety in genotoxicity test. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 300-306.
- Kim HK, Kang DS, Choi MG, Kwon JH. 2001. Detection of irradiated dried cereals from Korea and China by viscometric method. *Korean J Food Sci Technol* 33: 645-650.
- Oduko JM, Spyrou NM. 1990. Thermoluminescence of irradiated foodstuffs. *Radiat Phys Chem* 36: 603-607.
- Schreiber GA, Hoffmann A, Helle N, Bögl KW. 1994. Methods for routine control of irradiated food. Determination of the irradiation status of shellfish by thermoluminescence analysis. *Radiat Phys Chem* 43: 533-544.
- Sanderson D. 1990. Photostimulated luminescence (PSL). A new approach to identifying irradiated foods. *BCR workshop*: 13-15.
- Anderle N, Steffan I, Wild E, Hille P. 1996. Radiolychemiluminescence of bones and seafood shells. A new promising method for the detection of food irradiation. *Fresenius J Analytical Chem* 354: 925-928.
- Raffi JJ, Belliardo JJ, Agnel JP. 1994. Application of ESR to identification of irradiated foodstuffs. *J Chem Phys* 91: 1913-1929.
- Raffi JJ, Stocker P. 1996. Electron paramagnetic resonance detection of irradiated foodstuffs. *Appl Magn Reson* 10: 357-373.
- Raffi JJ, Benzaria SM. 1993. Identification of irradiated foods by electron spin resonance techniques. *J Radiat Steril* 1: 281-304.
- Stachowics W, Strzelozak-Burlinska G, Michalik J. 1992. Application of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy for control of irradiated food. *J Sci Food Agric* 58: 407-415.
- Kiyak N. 1993. Identification of irradiated lentils. *J Biological Physics* 19: 15-18.
- Hargreaves J, Meste ML, Cornec M, Popieau Y. 1994. Electron spin resonance studies of wheat protein fractions. *J Agric Food Chem* 42: 2698-2702.
- Chosdu R, Erizal, Iriawan T, Hilmy N. 1995. The effect of irradiation on curcumin component of curcuma domestica. *Radiat Phys Chem* 46: 663-667.
- Chung HW, Kwon JH. 1999. Detection and absorbed-dose estimation of electron beam-irradiated dried vegetable using ESR spectroscopy. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 882-885.
- Chung HW, Delincée H, Kwon JH. 2000. Photostimulated

- luminescence-thermoluminescence application to detection of irradiated white ginseng powder. *Korean J Food Sci Technol* 32: 265-270.
27. Desrosiers MF, Simic MG. 1988. Postirradiation dosimetry of meat by electron spin resonance spectroscopy of bones. *J Agric Food Chem* 36: 601-603.
28. Lea JS, Dodd NJF, Swallow AJ. 1988. A method of testing for irradiation of poultry. *Int J Food Sci Technol* 23: 625-632.
29. Kwon JH, Chung HW, Byun MW. 2000. ESR spectroscopy for detecting gamma-irradiated dried vegetables and estimating absorbed doses. *Radiat Phys Chem* 57: 319-324.
30. Chung HW, Jeong JY, Kwon JH. 1999. Detection and absorbed-dose estimation of irradiated enzyme powder using ESR spectroscopy. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1159-1163.

(2002년 5월 18일 접수; 2002년 8월 10일 채택)