감마선 조사된 배추 및 브로콜리의 전처리방법에 따른 전자스핀공명분석 특성

곽지영 · 안재준 · Kashif Akram · 김귀란 · 권중호*
경북대학교 식품공학부

Characterization and Identification of Gamma-Irradiated Kimchi Cabbage and Broccoli by Electron Spin Resonance Spectroscopy using Different Sample Pre-treatments

Ji-Young Kwak, Jae-Jun Ahn, Kashif Akram, Gui-Ran Kim, and Joong-Ho Kwon*
School of Food Science & Biotechnology, Kyungpook National University

Abstract Electron spin resonance (ESR) spectroscopy of gamma-irradiated fresh broccoli and kimchi cabbage was conducted to identify their irradiation history. Different pretreatments, such as freeze-drying (FD), oven-drying (OD), alcoholic-drying (ALD), and water-washing and alcoholic-drying (WAD) were used to lower the moisture contents of the samples prior to ESR analysis. The non-irradiated samples exhibited a single central signal ($g_0=2.0007$) with clear effect of Mn^{2+} , especially in kimchi cabbage. Upon irradiation, there was an increase in the intensity of the central signal, and two side peaks, mutually spaced at 6 mT, were also observed. These side peaks with g_1 (left)=2.023 and g_2 (right)=1.985 were attributed to radiation-induced cellulose radicals. Leaf and stem in broccoli, and root and stem in kimchi cabbage provided good ESR signal responses upon irradiation. The signal noise was reduced in case of ALD and WAD pretreatments, particularly due to Mn^{2+} signals. The ALD treatment was found most feasible to detect the improved ESR spectra in the irradiated samples.

Keywords: irradiation, kimchi cabbage, broccoli, electron spin resonance, drying

서 론

식품의 감마선 조사처리는 살충, 살균, 발아 억제 등 다양한 목적으로 이용될 수 있으며, 품질을 보존하고 미생물학적으로 안전한 식품을 생산하기 위하여 전 세계적으로 널리 이용되고 있다(1). 조사식품은 현재 56개국에서 230여종의 식품에 대해 방사선 조사를 허가하고 있으며(2), 그 중 신선채소 및 채소가공품은 1-10 kGy의 조사선량을(3), 국내에서는 건조채소류에 대하여 7 kGy 까지 감마선 조사를 허가하고 있다(4). 조사식품의 국제적 교역 및 생산량은 2005년 기준으로, 전 세계에서 약 40만 톤의 식품이 방사선을 이용하였고, 그 중 곡류 및 신선과채류는 8만 톤으로 약 20%를 차지하였다(5). 이렇듯 식품의 조사처리는 많은 나라에서 효과적인 기술로 인정하여 적용되고 있으며, 산업적 활용과 바람직한 소비자 수용성을 위하여 몇 가지 관리방안이 제시되었다. 첫째, 조사식품에 대한 조사처리마크(radura)를 통하여 소비자들에게 올바른 정보를 제공하고, 둘째, 식품의 조사여부를 확인하여 투명하고 안전한 식품 관리가 이루어지도록 한다. 조사식품 확인시험법은 물리적, 화학적 및 생물학적 원리를 이용한 분

석방법이 개발되어 EN 및 CODEX 방법에 소개되었으며(6), 국내에서는 2011년부터 식품공전에 광자극발광법(PSL), 열발광분석법(TL), 전자스핀공명분석법(ESR), GC/MS법 등이 등재되어 현재 시행중에 있다(7).

전자스핀공명분석법(ESR)은 뼈, 섬유소 및 결정형 당(crystalline sugar)을 함유한 식품에 잔존하는 방사선 조사 유래 자유라디칼(free radical)을 측정하는 방법(1,8)으로서, 신속하고 판별마커가 명확하며 재현성이 높으므로 널리 이용되고 있는 조사식품 확인법 중 하나이다. 그러나 자유라디칼은 수분과 공기에 매우 큰 영향을 받으며, 라디칼을 포획하는 모체가 구조적으로 강하지 않으면 쉽게 소멸되는 단점이 있다. 특히, 방사선 조사된 섬유소 식품에서 나타나는 cellulose radical의 경우, 해당 라디칼을 갖고 있는 조직(잎, 과육, 줄기 등)이 단단하지 않으므로, 다른 방사선 유래의 라디칼(crystalline sugar 및 hydroxy apatite)에 비해 매우 약한 ESR 신호를 나타낼 수 있다. 또한 약한 신호강도로 인해 식물체 내에 존재하는 자연적으로 발생하는 Mn^{2+} ion signal과 혼재하여 나타나 정확한 판정에 혼란을 줄 수 있다(8,9). 자유라디칼의 측정에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 수분으로서, 수분함량이 낮을수록 ESR 신호강도가 강하게 나타날 수 있다. 그리하여 현행 CEN(10)과 식품공전(7)에서는 ESR 전처리 시 시료의 건조방법으로 동결건조(FD) 또는 진공건조(VD) 방법을 이용하도록 권고하고 있다. Jo 등(11)과 Yordanov 등(12)은 키위와 향신료에 대해 FD 대신 OD를 이용하여 건조시간을 줄이고자 시도한 바 있으며, de Jesus 등(13)과 Delincée 등(14)은 수분함량이 매우 높은 과일의 과육에 대해 ALD를 이용하여 매우 명확한 cellulose radical을 검출한 바 있다. OD와 ALD는 효과적으로 수분함량을 낮추고, 건

*Corresponding author: Joong-Ho Kwon, School of Food Science & Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Tel: 82-53-950-5775
Fax: 82-53-950-6772
E-mail: jhkwn@knu.ac.kr
Received May 17, 2012; revised July 3, 2012;
accepted July 11, 2012

조시간을 단축시키기 위하여 시도된 방법들로서 FD보다 효과적으로 cellulose radical을 확인할 수 있을 것으로 판단된다. Ahn 등 (15)은 시료를 세척한 후 ALD를 적용하였을 때, ALD보다 명확한 cellulose radical이 나타났다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 섬유질 식품재료로서 배추와 브로콜리를 대상으로 감마선 조사여부의 확인을 위한 ESR spectroscopy 분석에서 건조방법(FD, OD, ALD 및 WAD)에 따른 cellulose radical의 확인과 분석 특성을 비교하여 섬유소 식품에 대한 전자스핀공명분석법의 개선을 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 배추와 브로콜리는 대구 H대형마트에서 신선한 상태로 구입하였다. 배추(잎, 뿌리 및 줄기)와 브로콜리(잎과 줄기)는 각각 부위별로 나누어 세절하였다. 세절한 시료는 폴리에틸렌(LDPE)필름에 포장한 후 감마선 조사 시료로 사용하였다.

감마선 조사

포장시료의 감마선 조사는 정읍방사선과학연구소에 소재한 ^{60}Co 감마선 조사시설(AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 시간당 일정한 선량률로 0, 2, 5 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 이 때 흡수선량은 alanine dosimeter(Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하여 ESR spectrometer(EMS 104 EPR analyzer, Bruker, Rheinstetten, Germany)에 의해 확인하였다.

시료의 전처리

ESR 측정을 위해 다음 네 가지의 건조방법을 이용하였다. 동결건조(freeze drying, FD): Yordanov 등(16)의 방법에 따라 진공동결건조기(Bondiro, Ilsin Bio Base, Yangju, Gyeonggi, Korea)에서 16시간동안 건조하였다. 상압건조(oven drying, OD): Jo 등(11)과 Yordanov 등(12)의 방법에 따라 시료를 막자사발에서 분쇄한 후 시료를 최대한 압착한 후 드라이오븐에 넣고 50°C에서 6-8시간 동안 건조하였다. 알코올건조(alcoholic drying, ALD): de Jesus 등(13)의 방법에 따라 막자사발에서 분쇄한 시료 20 g을 80% ethyl alcohol 100 mL과 혼합하여 30분간 정치시켰다. Ethyl alcohol을 제거하고, 시료를 압착한 후 상온에서 3-4시간 동안 건조하였다. 세척알콜건조(water-washing and alcoholic drying, WAD): Ahn 등(15)의 방법에 따라 시료를 일정시간동안 증류수로 세척하면서 직경이 150 μm 인 나일론 sieve를 통과시켜 sieve를 통과하지 못한 잔사를 ALD 방법과 동일하게 처리하였다.

전자스핀공명분석

건조된 시료는 내경 3.7 mm의 pyrex ESR tube에 충전(약 0.15-0.2 g)하여 측정에 사용하였다. ESR signal은 CEN(10)에 제시된 방법으로 X-band ESR spectrometer(JES-TE300, Jeol Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 실온에서 3회 반복 측정하였다. 측정조건은 microwave power, 0.4 mW; microwave frequency, 9.18-9.21 GHz; center magnetic field, 324 $\pm$ 2 mT; sweep width, 10-25 mT; modulation frequency, 100 kHz; modulation width, 1-2 mT; amplitude, 50-200; sweep time, 30 s; 및 time constant, 0.03 s 등으로 하였다.

결과 분석

본 연구에서 측정한 결과는 Origin 8.0 software(Origin Lab. Co., Northampton, MA, USA)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

비조사 처리 시료의 ESR spectra

비 조사 시료의 ESR 분석결과 브로콜리에서는 single central signal($g_0=2.0007$)이 나타났으며, 배추에서는 single central signal 외에 Mn(II) ion에 의한 sextet signal이 추가로 발견되었다(Fig. 1). 이와 유사한 ESR spectrum은 식물체내에 기본적으로 존재하는 유기라디칼(17)에 의해 생성된다고 보고된 바 있다(18-20). 유기라디칼은 식물 복합조직체(plant matrix)에 존재하는 폴리페놀 화합물의 산화로 인해 semi-quinone 라디칼이 생성된다고 발표된 바 있으며(21-23), Mn^{2+} ion에 의한 signal은 식품단백질 복합체에서 열 변화(24), 건조(25), 발효(26) 등으로 인해 Mn(II)결합이 떨어져 나와 발생한다고 보고된 바 있다(9). Semi-quinone 라디칼과 Mn^{2+} ion에 의한 ESR signal은 자연 발생적인 signal로서 수분함량 및 열 등에 매우 쉽게 제거되고 생성될 수 있어, ESR 측정시 건조방법이나 전처리방법에 따라 ESR 신호 강도(ESR intensity)는 크게 변화할 수 있다.

Fig. 1. ESR spectra of irradiated kimchi cabbage (root) and broccoli (stem) after freeze-drying.

Fig. 2. ESR spectra of 5 kGy-irradiated kimchi cabbage at different drying conditions.

Fig. 3. ESR spectra of 5 kGy-irradiated broccoli at different drying conditions.

조사처리 시료의 ESR spectra

채소류에서 나타난 ESR signal은 모두 singlet signal($g_0=2.006$)이 나타났으며, 방사선 조사시료의 경우 비조사구에서 나타난 singlet peak 외 좌우 대칭적인 두 개의 peak($g_1=2.024$ and $g_2=1.987$)가 생성되었다(Fig. 1). 이는 방사선에 의해 생성되는 cellulose radical로서 singlet peak를 중심으로 좌우 약 3 mT의 간격으로 생성되며, 1988년 Raffi 등에 의해 방사선 조사된 딸기에서 처음 발견된 이후(22), 많은 방사선 조사된 섬유소 식품에서 특이적으로 발견되었다(27-29). 방사선 조사처리에 특이적으로 나타나는 cellulose radical은 EN 및 CODEX 방법으로 채택되어 섬유질 식품 재료의 조사여부를 판별하는 중요한 마커로 이용되고 있다.

본 실험에서 5 kGy 조사된 배추의 잎과 줄기는 FD 및 OD 처리 시 왼쪽의 side peak(g_1)가 명확하게 나타나지 않고 약한 신호를 나타내며, Mn^{2+} ion과 cellulose radical이 혼재하여 나타났다. 반면 ALD 및 WAD 처리 시 Mn^{2+} ion이 제거되어 명확한 signal을 나타내었다. 배추 뿌리의 경우 WAD 처리구에서만 Mn^{2+} ion이 제거되어 명확한 cellulose radical이 나타났다. FD 및 OD 처리한 ESR spectrum을 비교하면 잎과 줄기는 OD 처리구가 더 명확한 signal을, 뿌리는 FD 처리구가 강한 ESR 신호를 나타내었다. 브로콜리의 경우 FD 처리한 잎에서는 5 kGy 조사된 시료에서도 특이적인 signal이 발견되지 않았으나, 줄기에서는 모든 건조방법에서 cellulose radical이 발견되었다(Fig. 3). 또한 배추의 결

Table 1. The ESR signal information on measurement of the kimchi cabbage after employing different sample pretreatment

Part	Dose (kGy)	Treatment ¹⁾	g-value ²⁾			g_1 - g_2 distance
			g_1	g_0	g_2	
Leaf	0	FD		2.00765±0.00032		
		OD		2.00718±0.00019		
		ALD		2.00659±0.00024		
		WAD		2.00684±0.00053		
	2	FD		2.00682±0.00022		
		OD		2.00685±0.00015		
		ALD	2.02258±0.00016 ³⁾	2.00674±0.00020	1.98651±0.00023	5.911±0.012
		WAD	2.02320±0.00022	2.00671±0.00014	1.98386±0.00017	5.984±0.031
	5	FD	2.02336±0.00018	2.00691±0.00003	1.98299±0.00021	6.042±0.015
		OD	2.02393±0.00011	2.00706±0.00025	1.98581±0.00011	5.984±0.016
		ALD	2.02253±0.00019	2.00690±0.00017	1.98543±0.00052	5.852±0.028
		WAD	2.02401±0.00021	2.00692±0.00035	1.98584±0.00023	5.881±0.022
Root	0	FD		2.00721±0.00026		
		OD		2.00716±0.00014		
		ALD		2.00751±0.00009		
		WAD		2.00668±0.00018		
	2	FD	2.02398±0.00031	2.00729±0.00033	1.98377±0.00026	5.947±0.011
		OD	2.02483±0.00052	2.00726±0.00042	1.98622±0.00016	6.05±0.014
		ALD	2.02390±0.00022	2.00725±0.00019	1.98515±0.00018	5.815±0.012
		WAD	2.02466±0.00013	2.00692±0.00012	1.98589±0.00005	6.042±0.018
	5	FD	2.02357±0.00041	2.0073±0.00025	1.98644±0.00031	5.947±0.005
		OD	2.02383±0.00025	2.00719±0.00010	1.98487±0.00004	5.844±0.009
		ALD	2.02395±0.00023	2.00708±0.00013	1.98560±0.00011	5.984±0.011
		WAD	2.02438±0.00019	2.00728±0.00021	1.98682±0.00005	5.911±0.010
Stem	0	FD		2.00780±0.00034		
		OD		2.00775±0.00076		
		ALD		2.00748±0.00032		
		WAD		2.00735±0.00027		
	2	FD		2.00751±0.00064		
		OD	2.02317±0.00012	2.00672±0.00018	1.98525±0.00031	6.079±0.122
		ALD	2.02360±0.00019	2.00692±0.00021	1.98566±0.00027	6.013±0.083
		WAD	2.02514±0.00011	2.00739±0.00014	1.98670±0.00016	6.116±0.062
	5	FD	2.02315±0.00023	2.00703±0.00022	1.98435±0.00022	5.881±0.028
		OD	2.02439±0.00018	2.00684±0.00033	1.98598±0.00047	6.042±0.038
		ALD	2.02370±0.00014	2.00661±0.00015	1.98536±0.00014	5.911±0.034
		WAD	2.02354±0.00023	2.00685±0.00025	1.98560±0.00019	6.013±0.026

¹⁾FD, freeze drying; OD, oven drying; ALD, alcoholic drying; WAD, water-washing & alcoholic drying

²⁾g value (g_1 , left; g_0 , central; g_2 , right)=71.448×microwave (GHz)/magnetic field (mT)

³⁾All readings were taken in triplicate ($n=3$).

과와 유사하게 FD 및 OD보다 ALD 및 WAD 처리한 시료에서 더 명확한 cellulose radical을 나타내었다.

조사처리 시료의 ESR parameter 분석

Raffi 등(22)은 방사선에 의해 생성되는 cellulose radical의 spectra 중 왼쪽의 peak(g_1)는 cellulose에 의해 생성되는 것이며, 오른쪽의 peak(g_2)는 Mn^{2+} ion에 기인한 것이라 보고하였고, Deighton 등(30)과 de Jesus(31) 등은 오른쪽의 peak(g_2)는 식물체내에 존재하는 lignin과 밀접한 관계가 있을 뿐 아니라, 건조방법에도 큰 영향을 받는다고 발표하였다. Table 1과 Table 2는 배추와 브로콜리에서 나타난 ESR spectrum의 g value와 g_1 - g_2 peak 사이의 거리를 나타낸 것으로 조사된 시료(2, 5 kGy)에서 나타난 signal이 cellulose radical임을 확인할 수 있었다. g_1 value는 2.022-2.025의 범위로 나타났고, g_0 value는 2.006-2.007, g_2 value는 1.983-1.988의 범위로 나타났다. Dodd 등(32), Raffi 등(27)과 Desrosiers와 Mc Laughlin(20)은 과일 씨앗, 줄기와 같은 채소류에서 central peak(g_0)의 g value는 2.004로 나타났다고 하였으며, de Jesus 등(33)은 키위, 파파야, 토마토 등에서 g_0 value 2.003, g_1 value 2.020, g_2 value 1.985 등으로 나타났다고 하여, 본 실험의 결과와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 각 side peak의 거리는 5.8-6.1 mT로 나타났는데, de Jesus 등(33)은 역시 키위, 파파야, 토마토 등에서 6.00 ± 0.05 mT로 나타났다고 하였으며, EN1787(10)에서도 side peak의 간격은 6.05 ± 0.05 mT로 나타난다고 하여 본 실험에

서 나타난 채소류의 signal이 cellulose radical임을 확인할 수 있었다.

Jesus 등(33)은 섬유질 식품재료의 조사여부를 판별할 때 peak intensity의 비율($g_1:g_0:g_2$)이 1:2:1로 나타나는 cellulose radical이 가장 이상적인 signal ratio로 제안하였다. 그러나 실제 식품에서는 건조 상태, 빛, 열 등 외부 인자에 의해 central peak(g_0)의 intensity가 증가하게 되므로 상대적으로 side peak의 intensity는 낮아져, cellulose radical의 확인을 어렵게 한다. 배추와 브로콜리에서 나타난 cellulose signal에서 g_1 peak intensity를 1로 기준하여 각 peak intensity를 계산한 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. 2 kGy 조사한 앞에서는 FD 및 OD 처리 시 방사선 유래의 radical을 확인할 수 없었으며, ALD와 WAD의 signal ratio는 1:103-105:1.3-1.5의 비율로 나타났다. 5 kGy 조사된 앞은 FD와 OD 처리구에서 가장 적합한 signal ratio를 나타내었고, WAD 처리구에서 1:95.6:1.8로 가장 높은 signal ratio를 나타낸 반면, 뿌리와 줄기의 signal ratio는 FD>OD>ALD>WAD 순으로 나타나 ALD 및 WAD 처리구의 ESR signal이 판별하기에 가장 적합한 것으로 나타났다. 한편 2 kGy 조사된 브로콜리의 앞은 모든 처리구간에서 cellulose radical을 확인할 수 없었으며, 5 kGy 조사된 앞에서도 FD 처리구는 cellulose radical이 발견되지 않았다. 그러나 OD, ALD 및 WAD 구간에서는 cellulose radical이 발견되었으며, signal ratio는 central peak(g_0)의 intensity가 g_1 intensity에 비해 약 52-56 배로 크게 나타났다. 브로콜리의 줄기 역시 FD 처리구는 2 kGy

Table 2. The ESR signal information on measurement of the broccoli after employing different sample pretreatment

Part	Dose (kGy)	Treatment ¹⁾	g-value ²⁾			g_1 - g_2 distance
			g_1	g_0	g_2	
Leaf	0	FD		2.00730±0.00017		
		OD		2.00712±0.00023		
		ALD		2.00735±0.00025		
		WAD		2.00755±0.00015		
	2	FD		2.00711±0.00018		
		OD		2.00726±0.00006		
		ALD		2.00734±0.00037		
		WAD	2.02468±0.00032 ³⁾	2.00739±0.00026	1.98554±0.00021	5.977±0.013
	5	FD		2.00718±0.00018		
		OD	2.02470±0.00021	2.00736±0.00042	1.98649±0.00016	6.211±0.055
		ALD	2.02355±0.00015	2.00710±0.00033	1.98703±0.00028	5.742±0.043
		WAD	2.02403±0.00019	2.00716±0.00022	1.98630±0.00021	5.845±0.026
Stem	0	FD		2.00751±0.00015		
		OD		2.00752±0.00011		
		ALD		2.00777±0.00012		
		WAD		2.00772±0.00016		
	2	FD		2.00755±0.00021		
		OD	2.02578±0.00026	2.00753±0.00024	1.98633±0.00016	6.116±0.053
		ALD	2.02415±0.00014	2.00768±0.00018	1.98680±0.00031	6.021±0.008
		WAD	2.02453±0.00010	2.00738±0.00012	1.98615±0.00019	6.007±0.005
	5	FD	2.02459±0.00008	2.00789±0.00029	1.98760±0.00011	6.079±0.014
		OD	2.02447±0.00003	2.00800±0.00015	1.98712±0.00008	5.977±0.020
		ALD	2.02486±0.00015	2.00775±0.00023	1.98705±0.00013	6.013±0.033
		WAD	2.02463±0.00019	2.00775±0.00011	1.98728±0.00024	5.984±0.015

¹⁾FD, freeze drying; OD, oven drying; ALD, alcoholic drying; WAD, water-washing & alcoholic drying

²⁾g value (g_1 , left; g_0 , central; g_2 , right)=71.448×microwave (GHz)/magnetic field (mT)

³⁾All readings were taken in triplicate (n=3).

Table 3. ESR signal ratios (intensity) of irradiated kimchi cabbage at different sample pretreatments

Part	Dose (kGy)	Treatment ¹⁾	Signal ratio (g _n intensity/g ₁ intensity)		
			left (g ₁)	Center (g ₀)	right (g ₂)
Leaf	2	FD	-	-	-
		OD	-	-	-
		ALD	1.0±0.0 ²⁾	103.4±8.7	1.3±0.1
		WAD	1.0±0.0	105.3±4.6	1.5±0.0
	5	FD	1.0±0.0	72.6±11.4	4.7±0.1
		OD	1.0±0.0	62.0±5.8	2.6±0.2
		ALD	1.0±0.0	76.2±6.2	1.8±0.1
		WAD	1.0±0.0	95.6±7.1	1.8±0.1
Root	2	FD	1.0±0.0	36.6±3.2	2.3±0.1
		OD	1.0±0.0	98.3±2.8	2.5±0.1
		ALD	1.0±0.0	73.0±4.5	3.1±0.1
		WAD	1.0±0.0	81.1±3.6	1.8±0.1
	5	FD	1.0±0.0	45.4±2.4	1.7±0.1
		OD	1.0±0.0	53.8±2.1	2.3±0.2
		ALD	1.0±0.0	51.1±1.8	2.1±0.4
		WAD	1.0±0.0	40.1±2.6	1.3±0.2
Stem	2	FD	-	-	-
		OD	1.0±0.0	72.0±4.7	3.6±1.3
		ALD	1.0±0.0	74.2±3.9	3.4±1.1
		WAD	1.0±0.0	46.8±5.6	2.0±0.5
	5	FD	-	-	-
		OD	1.0±0.0	40.5±4.8	2.1±0.2
		ALD	1.0±0.0	38.1±2.3	3.1±0.7
		WAD	1.0±0.0	17.3±3.3	1.3±0.1

¹⁾FD, freeze drying; OD, oven drying; ALD, alcoholic drying; WAD, water-washing & alcoholic drying

²⁾All readings were taken in triplicate (n=3).

조사 시 cellulose radical이 발견되지 않았으며, 5 kGy 조사시료의 central peak(g₀) intensity는 g₁ intensity에 비해 33-40배 정도로 큰 차이가 나타나지 않았다.

본 연구결과, 비 조사 채소류(배추 및 브로콜리)에서는 singlet signal이 나타났으며, 조사처리한 채소류에서는 singlet signal을 중심으로 좌우 두 개의 side peak가 나타나는 방사선 유래의 cellulose radical이 나타났다. 배추는 뿌리와 줄기, 브로콜리는 잎, 줄기 모두 조사여부를 판별하는데 있어 적합하였다. 건조 방법별로 ESR spectra를 비교하면, Mn²⁺ ion을 제거하고, 가장 적합한 signal ratio를 나타낸 ALD와 WAD 방법이 가장 명확한 signal을 얻을 수 있을 것으로 생각되었다.

요 약

섬유소 식품의 조사처리 여부 확인에서 전자스핀공명분석법의 개선을 위한 기초자료를 마련하고자, 감마선 조사된 브로콜리와 배추의 전처리 건조방법(FD, OD, ALD, 및 WAD)에 따른 cellulose radical을 분석 비교하였다. 브로콜리 시료에서는 single central signal(g₀=2.0007)이 나타났으며, 배추 시료에서는 single central signal 외에 Mn²⁺ ion에 의한 sextet signal이 추가로 발견되었다. 조사처리한 채소류에서는 singlet signal을 중심으로 좌우 두 개의

Table 4. ESR signal ratios (intensity) of irradiated broccoli at different sample pretreatments

Part	Dose (kGy)	Treatment ¹⁾	Signal ratio (g _n intensity/g ₁ intensity)		
			left (g ₁)	Center (g ₀)	right (g ₂)
Leaf	2	FD	-	-	-
		OD	-	-	-
		ALD	-	-	-
		WAD	-	-	-
	5	FD	-	-	-
		OD	1.0±0.0 ²⁾	54.8±1.8	1.2±0.1
		ALD	1.0±0.0	52.5±1.3	1.3±0.3
		WAD	1.0±0.0	56.7±1.8	1.5±0.0
Stem	2	FD	-	-	-
		OD	1.0±0.0	102.1±1.4	1.6±0.1
		ALD	1.0±0.0	71.2±1.2	1.2±0.1
		WAD	1.0±0.0	58.4±1.1	1.4±0.2
	5	FD	1.0±0.0	37.3±1.2	1.1±0.2
		OD	1.0±0.0	33.1±1.3	1.2±0.1
		ALD	1.0±0.0	40.8±1.1	1.5±0.1
		WAD	1.0±0.0	36.2±1.1	1.2±0.0

¹⁾FD, freeze drying; OD, oven drying; ALD, alcoholic drying; WAD, water-washing & alcoholic drying

²⁾All readings were taken in triplicate (n=3).

side peak가 나타났으며, 각 side peak의 거리는 5.8-6.1 mT로 조사처리 유래의 cellulose radical임을 확인할 수 있었다. 채소류의 부위별로 ESR spectra를 비교한 결과, 배추는 뿌리와 줄기, 브로콜리는 잎, 줄기 모두 조사처리 여부를 판별하는데 있어 적합하였다. 건조 방법별로는 FD와 OD 처리 시 ESR 강도는 더 높았으나, Mn²⁺ ion과 함께 나타나 명확한 signal을 얻기 어려웠다. 반면, ALD와 WAD 방법의 경우 Mn²⁺ ion이 제거되고, signal ratio도 적합하게 나타나 조사 처리된 채소류의 ESR 판별시, ALD와 WAD 방법이 가장 적합할 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음. 아울러 농림수산식품 농림기술개발사업의 일부 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Kwon JH. Safety and Understanding of Irradiated Food. Food Safety Research Institute, Seoul, Korea. pp. 11-180 (2010)
2. International Atomic and Energy Agency (IAEA). Food Irradiation Clearances Database (FICDB). Available from <http://nucleus.iaea.org/FICDB/Browse.aspx>. Accessed Feb. 15, 2012.
3. IAEA. Database on approvals for irradiated foods. Food Environ. Protect. Newslett. 9: 21-59 (2006)
4. KFDA. Food Code. pp. 2-1-10. Korea Food & Drug Administration. Seoul, Korea (2010)
5. Kume T, Furuta N, Todoriki S, Uenoyama N, Kobayashi Y. Status of food irradiation in the world. Radiat. Phys. Chem. 78: 222-226 (2009)
6. FAO/WHO CODEX STAN. General Codex Methods For The Detection of Irradiated Foods. CODEX STAN 231-2001, Rev.1. 2003

7. KFDA. Food Code. pp. 10-8-40 - 10-8-60. Korea Food & Drug Administration. Seoul, Korea (2010)
8. Desrosiers MF. Current status of the EPR method to detect irradiated food. *Appl. Radiat. Isotopes* 47: 1621-1628 (1996)
9. Rhodes CJ, Thuy TT, Harry M. A determination of antioxidant efficiencies using ESR and computational methods. *Spectrochim. Acta A* 60: 1401-1410 (2004)
10. EN 1787. Foodstuffs-detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy. European Committee of Standardization (CEN), Brussels; Belgium (2000)
11. Jo D, Kwon JH. Detection of radiation induced markers from parts of irradiated kiwifruits. *Food Control* 17: 617-621 (2006)
12. Yordanov ND, Aleksieva K. Preparation and applicability of fresh fruit samples for the identification of radiation treatment by EPR. *Radiat. Phys. Chem.* 78: 213-216 (2009)
13. de Jesus EFO, Rossi AM, Lopes RT. Identification and dose determination using ESR measurements in the flesh of irradiated vegetable products. *Appl. Radiat. Isotopes* 52: 1375-1383 (2000)
14. Delincée H, Soika C. Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method. *Radiat. Phys. Chem.* 63: 437-441 (2001)
15. Ahn JJ, Akram K, Jo D, Kwon JH. Investigation of different factors affecting the electron spin resonance-based characterization of gamma-irradiated fresh, white, and red ginseng. *J. Ginseng Res.* 36: 308-313 (2012)
16. Yordanov ND, Aleksieva K, Dimitrova A, Georgieva L, Tzvetkova E. Multifrequency EPR study on freeze-dried fruits before and after X-ray irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 75: 1069-1074 (2006)
17. Raffi JJ, Agnel JPL. Electron spin resonance identification of irradiated fruits. *Radiat. Phys. Chem.* 4: 891-894 (1989)
18. Tabner BJ, Tabner VA. An electron spin resonance study of gamma-irradiated grapes. *Radiat. Phys. Chem.* 38: 523-531 (1991)
19. Maloney DR, Tabner BJ, Tabner VA. An electron spin resonance study of some gamma-irradiated fruits. *Radiat. Phys. Chem.* 39: 309-314 (1992)
20. Desrosiers MF, McLaughlin WL. Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. *Radiat. Phys. Chem.* 34: 895-898 (1989)
21. Dismukes GC, McGuire A, Blankenship R, Sauer K. Electron spin polarization in photosynthesis and the mechanism of electron transfer in photosystem I. Experimental observations. *Biophys. J.* 21: 239-256 (1978)
22. Raffi JJ, Agnel JPL, Buscarlet LA, Martin CC. Electron spin resonance identification of irradiated strawberries. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 84: 3359-3362 (1988)
23. Ahn JJ, Akram K, Kim HK, Kwon JH. Electron spin resonance spectroscopy for the identification of irradiated food with complex ESR signals. *Food Anal Method.* doi: 10.1007/s12161-012-9440-4 (2012)
24. Morsy MA, Khaled MM. Novel EPR characterization of the antioxidant activity of tea leaves. *Spectrochim. Acta A* 58: 1271-1277 (2002)
25. Martin P, Vlasta B, Andrej S. Antioxidant properties of tea investigated by EPR spectroscopy. *Biophys. Chem.* 106: 39-56 (2003)
26. Jezierski A, Czechowski F, Jerzykiewicz M, Golonka I, Drozd J, Bylinska E, Chen Y, Seaward MRD. Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants. *Spectrochim. Acta A* 58: 1293-1300 (2002)
27. Raffi JJ, Agnel JPL. Electron spin resonance identification of irradiated fruits. *Radiat. Phys. Chem.* 34: 891-894 (1989)
28. Maloney DR, Tabner BJ, Tabner VA. An electron spin resonance study of some gamma-irradiated fruits. *Radiat. Phys. Chem.* 39: 309-314 (1992)
29. Tabner BJ, Tabner VA. Electron spin resonance spectra of gamma-irradiated citrus fruit skin, skin components and stalks. *Int. J. Food Sci. Tech.* 29: 143-152 (1994)
30. Deighton N, Glidwell SM, Goodman BA, Morrison IM. Electron paramagnetic resonance of γ -irradiated cellulose and lignocellulosic material. *Int. J. Food Sci. Tech.* 28: 45-55 (1993)
31. de Jesus EFO, Rossi A, Lopes RT. Influence of sample treatment on ESR signal of irradiated citrus. *Appl. Radiat. Isotopes* 47: 1647-1653 (1996)
32. Dodd NJF, Swallow AJ, Ley FJ. Use of ESR to identify irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.* 26: 451-453 (1985)
33. de Jesus EFO, Rossi A, Lopes RT. An ESR study on identification of γ -irradiated kiwi, papaya and tomato using fruit pulp. *Int. J. Food Sci. Tech.* 34: 173-178 (1994)