

## 감마선 조사된 유지 model system의 chlorophyll 제거 및 광산화 억제

이경행<sup>1</sup> · 조철훈 · 육홍선 · 변명우\*

한국원자력연구소 방사선식품 · 생명공학연구팀, <sup>1</sup>국립 청주과학대학 김치식품과학과

### Inhibition of Photooxidation by Breakdown of Chlorophyll in Oil Model System Using Gamma Irradiation

Kyong-Haeng Lee<sup>1</sup>, Cheorun Jo, Hong-Sun Yook and Myung-Woo Byun\*

Team for Radiation Food Science & Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>1</sup>Department of Kimchi and Food Science, Chonju National College of Science & Technology

Chlorophyll destruction by irradiation in linoleic acid in methanol system was studied. Chlorophyll b standard (3 ppm) was added into methanol solution containing 1% of linoleic acid, and the sample was irradiated up to 20 kGy with or without nitrogen gas-bubbling. The content of chlorophyll b was analyzed by HPLC, and Hunter color value and UV-visible spectra were analyzed during 6 hr of photooxidation. The content of chlorophyll was reduced by irradiation and completely destroyed at 2.517 kGy. The model system with nitrogen gas-bubbling did not develop the lipid oxidation after irradiation or photooxidation at 20 kGy. UV-visible spectra showed decreasing values of optical density by increase of irradiation doses, supporting the destruction of chlorophyll b. The results indicate that irradiation technology can be applied to reduce or eliminate the residual chlorophyll and to prolong the shelf-life of oil products.

**Key words:** gamma irradiation, chlorophyll b, photooxidation, breakdown

#### 서 론

식품은 광선이 조사되는 조건하에서 그 저장성이 급격히 저하하게 된다. 근래에 들어와서 소비자의 기호를 충족시키기 위하여 투명한 포장재질을 사용한 식품들이 증가하고 있는데, 이러한 경우 유통, 저장 및 판매과정 중 태양광선이나 형광등에 의한 노출로 인하여 식품의 광산화가 일어나게 된다. 광산화는 일반적인 자동산화보다 식품의 산화속도가 약 1,500~30,000배 가량 빠르게 진행되므로<sup>(1)</sup>, 식품의 저장 안정성을 급격하게 떨어뜨리는 원인이 될 뿐만 아니라, 이때 생성된 radical들은 인체의 노화과정 및 각종 성인병을 촉진시키는 것으로 알려져 있으므로 식품의 안전성에도 문제가 될 수 있다.

광산화에 의한 식품성분들의 변화로는 유지의 변색과 및 필수지방산의 손실, 과산화 클레스테롤의 생성, 아미노산의 손실 및 황함유 아미노산의 산화로 인한 불쾌취 생성, 단백질 변성, 비타민 파괴, 색소물질의 산화로 인한 변색, limonene

등의 terpinene류 산화로 인한 향미 손실 등을 들 수 있어 성분 변화를 야기 시키게 된다.

이러한 식품의 광산화는 광선, 광감체 및 산소의 3요소가 모두 존재하는 경우에 일어나는 photodynamic reaction으로서 광감체의 종류와 반응조건에 의하여 광산화 기작이 다르게 나타난다. 광산화를 촉진시키는 것으로 알려진 광감체로는 chlorophyll, riboflavin, myoglobin 유도체 및 합성식용색소 (erythrosine, FD & C Red No. 3) 등이 알려져 있으며, 이들은 광범위한 식품에 다량 함유되어 있어서 이들 식품의 광산화 안정성은 극히 불안정하다<sup>(2-4)</sup>. 특히 chlorophyll의 경우, 각종 식용유 및 유지 가공제품에 0.06~5.00 ppm정도 함유되어 있다<sup>(5)</sup>. 식용유지 및 유지 가공제품에 함유되어 있는 chlorophyll의 함량으로도 식품의 광산화는 쉽게 일어나게 된다. 특히 chlorophyll b는 식용유지의 정제공정 후에도 남아 있게 되는 물질로 광산화를 일으키는 주된 요인이 된다<sup>(6)</sup>.

광감체로 인한 식품의 광산화를 억제할 수 있는 방법은 둘 둔상태의 삼중향 광감체 또는 일중향 산소를 각각 바닥상태의 광감체 또는 삼중향 산소로 소광시켜 기질의 광산화를 억제시킬 수 있는 소광물질을 이용하는 방법이 있다. 현재까지 알려진 소광물질로는 carotenoid<sup>(7-9)</sup>, tocopherol류<sup>(10,11)</sup>, amine 류<sup>(12,13)</sup>, ascorbic acid<sup>(14-16)</sup> 등이 있으나 carotenoid는 색을 띠고 있어 식품에 사용이 제한되고, tocopherol류는 색을 띠고 있진 않으나 광산화 억제성이 약하며, ascorbic acid는 유지

\*Corresponding author: Myung-Woo Byun, Team for Radiation Food Science and Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute, Yusung, P.O. Box 105, Taejon 305-600, Korea  
 Tel: 82-42-868-8060  
 Fax: 82-42-868-8043  
 E-mail: mwbyun@kaeri.re.kr

용해성이 없어 유지식품에의 이용이 불가능한 단점을 지니고 있다. 또한 식품내 광감체를 제거함으로써 식품의 광산화를 억제할 수 있으나 현재까지 광감체를 제거하여 광산화를 억제시키는 연구는 전무한 실정이다.

한편, 방사선 조사는 완포장한 상태로 연속처리가 가능하고 살균처리 후 재포장에 따른 2차 오염의 방지, 에너지의 효율 증진 및 냉온살균·살충방법으로 유해성분의 생성이나 잔류성분이 존재하지 않고<sup>(17)</sup>, 식품내 존재하는 유해성분을 제거<sup>(18)</sup>할 수 있는 여러 가지 장점을 가지고 있으나, 식품종의 여러 성분들, 특히 물 분자의 균일분열(homolytic cleavage)의 결과 형성되는 hydroxy radical을 포함한 여러 종류의 매우 강력한 활성 radical들이 형성되어 많은 연쇄반응들을 일시에 유발하게 된다<sup>(19)</sup>. 식품의 저장 또는 위생화를 위한 방사선 조사는 특히 고지방질 식품의 산폐 촉진에 의한 급속한 품질저하로 그의 사용이 제한되어 왔다.

본 연구에서는 감마선 조사를 이용하여 광감체인 chlorophyll을 제거할 가능성을 제시하고, 기질의 산화없이 광감체를 제거하여 광조사 시키는 동안 방사선 조사된 유지 model system의 광산화에 대한 산화안정성을 측정하였다.

## 재료 및 방법

### 시료의 조제 및 방사선 조사

방사선 조사시 광감체인 chlorophyll의 제거정도 및 최적 조사선량을 확인하기 위하여 3 ppm(w/v)의 chlorophyll b (Sigma, St. Louis, MO)를 첨가시킨 methanol(Acros Organics, NJ)용액을 방사선 조사하였다.

또한 방사선 조사시 기질의 산화 없이 광감체를 제거하고 광조사 시키는 동안 산화 안정성을 측정하기 위하여 광감체로 3 ppm(w/v)의 chlorophyll b를 첨가시킨 methanol 용액에 1.0%(w/v)의 linoleic acid가 되도록 하고 방사선을 조사하였다.

방사선 조사는 한국원자력연구소 내 선원 10만 Ci, Co-60 감마선 조사시설을 이용하여 실온( $12 \pm 1^\circ\text{C}$ )에서 분당 83.3 Gy의 선량률로 방사선 조사하였다. Chlorophyll의 제거정도와 최적선량 측정을 위하여 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 5, 10 및 20 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량 확인은 ceric cerous dosimeter를 사용하였고 총 흡수선량의 오차는  $\pm 0.2$  kGy였다. 방사선 조사에 의한 지질의 산화를 억제하는 방법을 탐색하고자 방사선 조사하는 동안 N<sub>2</sub> gas(99.999% ultra pure)를 이용하여 bubbling하였고 N<sub>2</sub> gas 비처리구와 방사선 조사에 의한 지질의 산화정도를 비교하였다.

### Linoleic acid가 첨가된 용액의 방사선 조사후 광조사

방사선 조사시 기질의 산화 없이 광감체를 제거하고 광조사 시키는 동안 산화 안정성을 측정하기 위하여 방사선 조사된 시료를 35 mL의 투명한 glass serum bottle에 30 mL씩 정확하게 넣고 고무마개와 aluminum cap으로 밀폐시킨 후 Fakourelis 등<sup>(20)</sup>과 Jung<sup>(21)</sup>의 방법에 따라 3,300 lux의 광도로 0, 1, 2, 4, 6시간 동안 light storage box에서 광조사하였으며, 광조사하는 동안의 light storage box의 온도는  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 이었다. 대조구로는 광조사로 인한 산화를 억제하기 위하여 foil로 serum bottle에의 빛을 차단하였다. 실험에 사용된 시료는

모두 60개(2 foil treatment  $\times$  3 irradiation doses  $\times$  2 replicates  $\times$  5 photoxidation times)로 광조사 후 빛에 의한 변화를 억제하기 위하여 조사 직후 foil로 빛을 차단한 후 실험하였다.

### Chlorophyll b의 함량변화 및 Linoleic acid의 함량변화

방사선 조사 및 광 조사후 chlorophyll b의 함량변화를 측정하기 위하여 UV spectrophotometer(UV-1601PC, Shimadzu Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 최대흡수파장을 측정하였고 Schwartz와 Lorenzo의 방법<sup>(22)</sup>에 따라 HPLC(Waters 2690 separation module, M996 Photodiode Array Detector)로 분석하였다. HPLC 분석시 column은 Shiseido C<sub>18</sub>(4.6  $\times$  250 mm, 5  $\mu\text{m}$ , Tokyo, Japan), 이동상은 ethylacetate : methanol : water(60 : 30 : 10, v/v/v)로 하였으며 658 nm와 470 nm에서 표준물질과 비교하여 분석하였다.

방사선 조사 및 광 조사하는 동안 기질로 첨가된 linoleic acid의 함량변화를 측정하기 위하여 Folch 등<sup>(23)</sup>의 방법에 따라 추출한 후 BF<sub>3</sub>-methanol(14% solution, Supelco, Bellefonte, PA. USA)을 이용하여 methylation 시키고 GC(Agilent 6890 series, 7683 injector, GC Chemstation Rev. A.08.03, Agilent Technologies, Inc., Wilmington, DE)로 측정하였다. Column은 DB-WAX(capillary, 60 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ , J & W Co., Folsom, CA. USA)를 사용하였고 injector 온도는 210°C, detector는 FID로 210°C로 하였다. Oven의 온도는 180°C에서 5분 유지하고 분당 2.5°C로 220°C까지 승온시켰으며 220°C에서 20분동안 유지하였다. Carrier gas는 N<sub>2</sub> gas로 분당 1.1 mL의 유속으로 흘려보냈고 H<sub>2</sub>는 30 mL/min, air는 300 mL/min, make up gas는 28 mL/min으로 하였다.

### 색도 변화

Linoleic acid가 1% 첨가된 용액의 방사선 조사 및 광 조사 후 색도 변화를 측정하기 위하여 10 mL를 quartz cell(CM A-98, 10 mm in width)로 옮기고 Color Difference Meter(Spectrophotometer CM-3500d, Minolta Co., Ltd. Osaka, Japan)를 이용하여 illuminant D65 10° 광원에서 측정하여 Hunter color L<sub>a</sub><sub>b</sub><sub>c</sub>(lightness), a<sub>b</sub><sub>c</sub>(redness) 및 b<sub>b</sub><sub>c</sub>(yellowness)을 구하였다.

### 지질산화 측정

Linoleic acid가 1% 첨가된 용액의 방사선 조사후 chlorophyll의 함량변화에 따른 기질의 광산화 정도를 측정하기 위하여 AOCS법<sup>(24)</sup>에 따라 과산화물가(POV)를 측정하였다. 즉 방사선 조사 및 광 조사시킨 1% linoleic 용액에 35 mL의 chloroform : acetic acid(2 : 3, v/v)용액으로 용해시키고 KI 포화수용액 0.5 mL를 가하여 1분간 충분히 진탕하고 5분간 암소에 보관한 후에 중류수 75 mL와 전분지시약 1 mL를 가하고 0.005 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 적정하여 다음 식에 의해 과산화물가를 측정하였다.

### 통계분석

모든 실험은 2회 반복하여 실험하였고 Statistical Analysis System(Version 5 edition)<sup>(25)</sup>을 사용하여 분산분석을 실시하였다. Student-Newman-Keuls multiple range test를 이용하여 평균값의 유의성을 5%이내의 한계로 조사하였다.

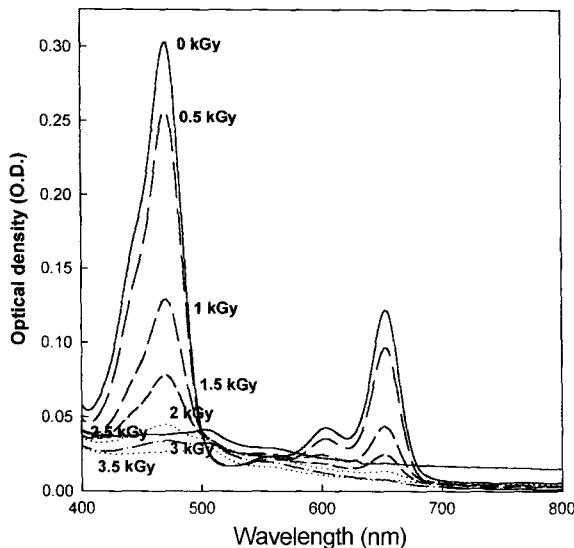


Fig. 1. UV-visible spectra of irradiated methanol solution containing chlorophyll b (3 ppm).

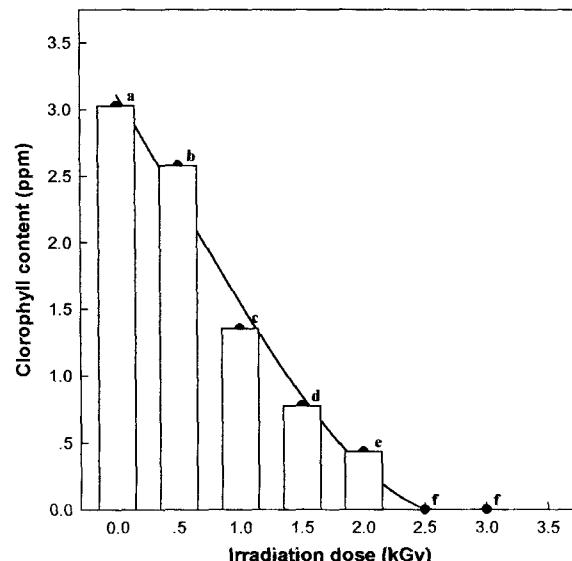


Fig. 2. Chlorophyll content of irradiated methanol solution added 3 ppm of chlorophyll b.

## 결과 및 고찰

### 방사선 조사에 의한 Chlorophyll b 용액의 함량변화

방사선 조사시 광감체인 chlorophyll의 제거정도 및 최적 조사선량을 확인하기 위하여 3 ppm(w/v)의 chlorophyll b를 첨가시킨 methanol 용액을 0~3.5 kGy의 방사선을 조사하고 UV spectrophotometer로 최대 흡수파장을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. Chlorophyll b의 최대 흡수파장은 470 nm와 658 nm인 것으로 나타났으며 비조사시 흡광도의 값은 470 nm에서 각각 0.303 및 0.122이었으나 방사선 조사선량이 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 kGy로 증가할수록 흡광도의 값이 각각 0.257, 0.129, 0.078, 그리고 0.045로 감소하였다. 또한 chlorophyll b의 감소를 정량적으로 확인하기 위하여 HPLC(Waters Co. Milford, MA, USA)로 chlorophyll의 함량을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. Chlorophyll b는 방사선 비조사구에서 3.03 ppm, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 kGy에서 각각 2.58, 1.36, 0.78, 0.44 ppm을 보였으며, 2.5 kGy 정도의 선량에서 완전히 파괴되는 것으로 나타났다. 즉, chlorophyll b의 방사선 조사에 의한 파괴정도를 회귀식으로 구해보면  $Y = 0.1042 X^3 - 0.1512 X^2 - 1.516$

$X + 3.112$ 로 2.517 kGy 이상의 선량에선 chlorophyll b가 방사선 조사에 의해 완전히 파괴되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 유지의 광감체인 chlorophyll b를 3 kGy 이하인 저선량의 조사로 완전히 제거할 수 있음을 알 수 있다.

### 모델 시스템에서의 chlorophyll b의 함량변화 및 색도 변화

Chlorophyll b를 광감체로 3 ppm(w/v)을 첨가한 methanol 용액에 1.0%(w/v)의 linoleic acid가 되도록 하여 20 kGy의 방사선을 조사한 후 광조사 시키는 동안 chlorophyll의 함량변화를 HPLC를 이용하여 측정한 결과는 Table 1과 같다.

Linoleic acid가 1% 첨가된 용액의 제조 직후 chlorophyll b의 함량은 2.88-2.91 ppm이었으나 20 kGy의 방사선을 조사한 경우 chlorophyll b는 전혀 검출되지 않았고 방사선 조사시  $N_2$  gas로 bubbling 처리를 한 경우에서도 마찬가지로 chlorophyll b가 전혀 검출되지 않았다(Table 1). 즉 방사선 조사에 의해 광감체인 chlorophyll b가 완전히 파괴되는 것을 알 수 있었다.

방사선 조사 후 광조사에 의한 chlorophyll b의 함량을 살

Table 1. Chlorophyll b content (ppm) of 20 kGy-irradiated and photooxidized linoleic acid solution (1% in methanol) containing chlorophyll b (3 ppm) by HPLC

Irradiation	Photooxidation time (hr) <sup>1)</sup>					
	0	1	2	4	6	
Unfoiled	0 kGy	2.91 <sup>a2)</sup>	2.99a	2.34a	1.81b	1.51b
	20 kGy	nd	nd	nd	nd	nd
	20/ $N_2$ <sup>3)</sup>	nd	nd	nd	nd	nd
Foiled <sup>4)</sup>	0 kGy	2.88	3.05	3.02	2.85	2.73
	20 kGy	nd	nd	nd	nd	nd
	20/ $N_2$ <sup>3)</sup>	nd	nd	nd	nd	nd

<sup>1)</sup>Light intensity was 3,300 lux at 25±2°C.

<sup>2)</sup>a,b Different letters within a row differ significantly.

<sup>3)</sup>Sample was bubbled with ultra pure  $N_2$  during irradiation.

<sup>4)</sup>Sample bottle was cover by aluminium foil to avoid photooxidation.

**Table 2. Hunter color L-value of photooxidized linoleic acid solution (1% in methanol) containing chlorophyll b (3 ppm) by gamma irradiation**

Irradiation	Photooxidation time (hr) <sup>1)</sup>					
	0	1	2	4	6	SEM <sup>2)</sup>
Unfoiled	0 kGy	101.94bcy <sup>3),4)</sup>	101.92cy	101.95aby	101.98ay	101.7aby
	20 kGy	102.35ax	102.32bx	102.32bx	102.32bx	0.007
	20/N <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	102.33x	102.30x	102.31x	102.31x	0.013
	SEM <sup>6)</sup>	0.090	0.010	0.008	0.012	0.011
Foiled <sup>7)</sup>	0 kGy	101.90y	101.89y	101.92y	101.91y	101.88y
	20 kGy	102.32x	102.32x	102.32y	102.32y	0.012
	20/N <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	102.26x	102.30x	103.98x	103.93x	0.464
	SEM	0.021	0.009	0.421	0.426	0.013

<sup>1)</sup>Light intensity was 3,300 lux at 25±2°C.<sup>2)</sup>SEM: n=12.<sup>3)</sup>a-c Different letters within a row differ significantly.<sup>4)</sup>x-z Different letters within a column with same foiled effect differ significantly.<sup>5)</sup>Sample was bubbled with ultra pure N<sub>2</sub> during 20 kGy irradiation.<sup>6)</sup>SEM: Pooled standard errors of the mean, n=6.<sup>7)</sup>Sample bottle was covered by aluminum foil to avoid photooxidation.**Table 3. Hunter color a-value of photooxidized linoleic acid solution (1% in methanol) containing chlorophyll b (3 ppm) by gamma irradiation**

Irradiation	Photooxidation time (hr) <sup>1)</sup>					
	0	1	2	4	6	SEM <sup>2)</sup>
Unfoiled	0 kGy	-2.11ey <sup>3),4)</sup>	-1.91dz	-171cy	-1.36by	-1.01ay
	20 kGy	0.01abx	-0.02by	0.02ax	0.01abx	0.00abx
	20/N <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	0.02x	0.02x	0.03x	0.03x	0.02x
	SEM <sup>6)</sup>	0.005	0.007	0.006	0.011	0.008
Foiled <sup>7)</sup>	0 kGy	-2.10az	-2.10by	-2.08bcz	-2.09bcz	-2.06cy
	20 kGy	0.00y	0.00x	0.01y	0.00y	0.00x
	20/N <sub>2</sub>	0.02x	0.02x	0.09x	0.09x	0.01x
	SEM	0.007	0.007	0.027	0.019	0.005

<sup>1)</sup>Light intensity was 3,300 lux at 25±2°C.<sup>2)</sup>SEM: n=12.<sup>3)</sup>a-c Different letters within a row differ significantly.<sup>4)</sup>x-z Different letters within a column with same foiled effect differ significantly.<sup>5)</sup>Sample was bubbled with ultra pure N<sub>2</sub> during 20 kGy irradiation.<sup>6)</sup>SEM: Pooled standard errors of the mean, n=6.<sup>7)</sup>Sample bottle was covered by aluminum foil to avoid photooxidation.

펴보면, 비조사구 chlorophyll b의 함량이 광조사 시간이 경과함에 따라 약간씩 감소하는 경향이었으나, foil로 빛을 차단하여 광조사시킨 경우에는 chlorophyll b는 감소하지 않았다. 그러나 20 kGy 방사선 조사구 및 N<sub>2</sub> gas로 bubbling하면서 20 kGy 방사선을 조사한 시험구를 광조사 한 경우, 방사선 조사로 chlorophyll b가 완전히 파괴되었기 때문에 광조사 후에도 전혀 검출되지 않았다. Endo 등<sup>(26)</sup>은 canola seed, meal 및 crude oil에서 색소의 함량이 각각 19.9, 3.3 및 50.7 ppm이 함유되어 있고, 색소내에는 chlorophyll a, b와 pheophytin a, b 및 pheophorbide a, methylpheophorbide a, pyropheophytin a 등 광감체를 다양함유하고 있어 제거할 필요가 있다고 하여 canola oil 제조시 방사선 조사 및 N<sub>2</sub> gas bubbling의 병용처리시 유용할 것으로 사료된다.

Linoleic acid가 1% 첨가된 용액에 20 kGy의 방사선을 조사한 후 광조사시키는 동안 색도의 변화를 측정한 결과는

Table 2~4와 같다. 방사선 비조사구의 명도(lightness)는 용액의 조제 직후 101.94이었으나 20 kGy의 방사선을 조사한 경우 102.26-102.35정도로 약간 증가하는 경향으로 chlorophyll b의 파괴로 linoleic acid 용액이 투명하게 되었기 때문인 것으로 사료된다. 각 처리구에 따른 광 조사시간별 명도의 값은 비조사구의 경우 약간 감소하는 경향이었고 방사선 조사구는 초기의 값을 거의 유지하는 것으로 나타나 방사선 조사 및 N<sub>2</sub> bubbling 처리는 명도와 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다( $p>0.05$ )(Table 2).

Chlorophyll b의 색과 밀접한 관계를 갖는 a값(redness)을 살펴보면(Table 3), 용액의 제조 직후 -2.11로 녹색을 어느 정도 함유하고 있는 것으로 나타났으나 방사선 조사로 a값은 0~+0.02 수준으로 증가하여 비조사구와 유의적인 차이를 나타내었고( $p<0.05$ ), -값(greenness)에서 +값(redness)으로 바뀌어 녹색은 전혀 띠지 않는 것으로 나타났다. 저장기간에

**Table 4.** Hunter color b-value of photooxidized linoleic acid solution (1% in methanol) containing chlorophyll b (3 ppm) by gamma irradiation

Irradiation	Photooxidation time (hr) <sup>1)</sup>						SEM <sup>2)</sup>
	0	1	2	4	6		
Unfoiled	0 kGy	2.89ax <sup>3),4)</sup>	2.67bx	2.51cx	2.10dx	1.68ex	0.024
	20 kGy	-0.07y	-0.02y	-0.03y	-0.07y	-0.07y	0.029
	20/N <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	-0.05y	-0.07y	-0.04y	-0.07y	-0.05y	0.029
	SEM6	0.024	0.022	0.035	0.027	0.026	
Foiled <sup>7)</sup>	0 kGy	2.88x	2.90x	2.91x	2.91x	2.94x	0.028
	20 kGy	-0.06y	-0.07y	-0.06y	-0.06y	-0.06y	0.028
	20/N <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	-0.07y	-0.06y	-0.23y	-0.30z	-0.06y	0.066
	SEM	0.031	0.027	0.068	0.052	0.029	

<sup>1)</sup>Light intensity was 3,300 lux at 25±2°C.<sup>2)</sup>SEM: n=12.<sup>3)</sup>a-c Different letters within a row differ significantly.<sup>4)</sup>x-z Different letters within a column with same foiled effect differ significantly.<sup>5)</sup>Sample was bubbled with ultra pure N<sub>2</sub> during 20 kGy irradiation.<sup>6)</sup>SEM: Pooled standard errors of the mean, n=6.<sup>7)</sup>Sample bottle was covered by aluminum foil to avoid photooxidation.**Table 5.** Peroxide value of photooxidized linoleic solution (1% in methanol) containing chlorophyll b (3 ppm) by gamma irradiation

Irradiation	Photooxidation time (hr) <sup>1)</sup>						SEM <sup>2)</sup>
	0	1	2	4	6		
Unfoiled	0 kGy	0cy <sup>3),4)</sup>	24.0cy	27.5cy	49.7by	79.0ay	4.86
	20 kGy	1243.7x	1251.6x	1286.3x	1253.4x	1268.8x	11.44
	20/N <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	0y	0y	0z	0z	0z	-
	SEM <sup>6)</sup>	7.81	12.90	3.82	3.38	3.03	
Foiled <sup>7)</sup>	0 kGy	0y	0y	0y	0y	0y	17.40
	20 kGy	1251.7x	1275.4x	1262.1x	1251.8x	1266.5x	-
	20/N <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	0y	0y	0y	0y	0y	
	SEM	10.41	6.19	3.88	11.10	14.82	

<sup>1)</sup>Light intensity was 3,300 lux at 25±2°C.<sup>2)</sup>SEM: n = 12.<sup>3)</sup>a-c Different letters within a row differ significantly.<sup>4)</sup>x-z Different letters within a column with same foiled effect differ significantly.<sup>5)</sup>Sample was bubbled with ultra pure N<sub>2</sub> during 20 kGy irradiation.<sup>6)</sup>SEM: Pooled standard errors of the mean, n=6.<sup>7)</sup>Sample bottle was covered by aluminum foil to avoid photooxidation.

따른 방사선 비조사구의 a값은 chlorophyll b의 함량결과(Table 1)에서와 마찬가지로 광조사 시간이 증가함에 따라 약간씩 증가하였으나 방사선 조사한 경우에는 초기의 값을 그대로 유지하였다( $p>0.05$ ). 이와같이 방사선 조사 및 광조사 후 chlorophyll b의 함량과 Hunter color의 a값과의 상관관계는 0.94로 아주 높은 수치를 나타내어 방사선 조사에 의한 chlorophyll b의 파괴를 뒷받침하였다.

Linoleic acid가 첨가된 용액에 20 kGy의 방사선을 조사한 후 광조사 시키는 동안 b값(yellowness)의 변화는(Table 4) 제조 직후 +2.89 이었으나 방사선 조사로 b값은 -0.07~0.05 수준으로 a값과는 반대로 감소하였다. 저장기간에 따른 방사선 비조사구의 b값은 광조사 시간이 증가함에 따라 약간씩 감소하였으며 방사선 조사를 처리한 경우에는 초기의 값을 유지하였으며 유의적인 차이를 나타내지 않았다( $p>0.05$ ).

#### 모델시스템의 지질산화 및 linoleic acid의 함량변화

광감체로 3 ppm(w/v)의 chlorophyll b를 첨가시킨 methanol 용액에 1.0%(w/v)의 linoleic acid가 되도록 하여 20 kGy의 방사선을 조사한 후 광조사 시키는 동안 산화 안정성을 측정하기 위하여 과산화물가를 측정한 결과는 Table 5와 같다.

Linoleic acid가 첨가된 용액을 제조한 직후(비조사구) 과산화물가를 측정한 결과, 산화가 일어나지 않았으나 20 kGy의 선량으로 방사선 조사시 1243.7 meq/kg으로 방사선 조사에 의하여 첨가된 linoleic acid가 산화되어 다량의 과산화물을 형성하는 것으로 나타나 방사선 조사가 산소 존재하에서 지질의 산화를 촉진하는 것을 확인하였다. 한편, linoleic acid 용액을 N<sub>2</sub> gas로 bubbling하면서 방사선 조사시킨 경우, 고선량의 방사선 조사에도 불구하고 전혀 산화가 일어나지 않아 방사선 조사에 의한 지질 산화 촉진을 N<sub>2</sub> gas로 bubbling

함으로써 기질분자와 산소와의 반응을 억제할 수 있음을 확인하였다.

방사선 조사 후 광조사에 의한 과산화물 생성을 살펴보면, 방사선 비조사구의 경우 광감체인 chlorophyll b의 존재에 의하여 광산화가 급격히 일어나 6시간 광조사로 인하여 과산화물가는 79.0 meq/kg으로 나타났다( $p<0.05$ ). 그러나 방사선 비조사구에 foil로 빛을 차단하여 광조사 시킨 경우 광감체가 존재함에도 불구하고 광산화가 전혀 일어나지 않았다. 즉 광감체인 chlorophyll b가 존재할 경우 광선에의 노출시 급격한 광산화를 초래하는 것으로 나타났다.

그러나 20 kGy의 방사선을 조사한 linoleic acid 용액을 광조사한 경우, 초기 방사선 조사에 의한 산화로 높은 과산화물가(1243.7 meq/kg)를 나타내었고 방사선 조사에 의해 광감체인 chlorophyll b가 파괴되어(Table 1) 광조사에 의한 산화는 일어나지 않았으며 방사선 조사 직후의 과산화물가와 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다( $p>0.05$ ). 20 kGy의 방사선을 조사하고 foil로 빛을 차단한 후 광조사 시킨 경우 6시간 경과 후에도 방사선 조사직후 및 foil로 빛을 차단하지 않은 경우의 결과와 유의적인 차이가 없어( $p>0.05$ ) 방사선 조사에 의하여 지질의 산화가 급격히 일어났으나 광감체인 chlorophyll b가 완전히 파괴되었기 때문에 광산화는 일어나지 않는 것으로 나타났다.

한편, linoleic acid 용액을  $N_2$  gas로 bubbling하면서 20 kGy로 방사선을 조사하고 광조사 시킨 경우 6시간의 광조사에도 불구하고 전혀 산화가 일어나지 않았다. 이와 같은 이유는 방사선 조사로 광감체인 chlorophyll b가 파괴되어 기질의 광산화를 촉진하지 못하였기 때문인 것으로 사료된다. Ahn 등<sup>(27)</sup>은 고지방식품 중의 하나인 식육에서의 지방산화의 촉진은 산소의 존재가 방사선 조사보다 더욱 중요한 요소라고 보고하였다. 또한 foil로 빛을 차단한 경우도 마찬가지로 광산화가 일어나지 않아 식용유지 등의 제조공정에서 방사선과  $N_2$  gas bubbling 처리함으로써 기질의 산화 없이 광산화를 촉진시키는 광감체를 제거할 수 있으며 유통, 저장 및 판매 중 태양광선이나 형광등하에 노출로 인한 광산화를 억제할 수 있을 것으로 사료된다.

광감체로 3 ppm(w/v)의 chlorophyll b를 첨가시킨 methanol 용액에 1.0%(w/v)의 linoleic acid가 되도록 하여 방사선 조사직후 및 광조사 하는 동안 linoleic acid의 함량변화는 모든 처리구에서 일어나지 않았다(Data not shown,  $p>0.05$ ).

## 요 약

식품내 존재하는 광감체를 제거함으로써 광산화를 억제하는 방법의 일환으로 방사선 조사시 광감체인 chlorophyll의 제거정도 및 최적 조사선량을 탐색하고 모델시스템으로서 linoleic acid 용액에 chlorophyll을 첨가하고 방사선 조사기술을 이용하여 기질의 산화없이 광감체를 제거하고자 chlorophyll b의 함량, 색도 및 과산화물가를 측정하였다. 방사선 조사선량이 증가할수록 chlorophyll b의 함량이 감소하였으며 2.517 kGy이상의 선량에선 chlorophyll b 가 방사선 조사에 의해 완전히 파괴되었다. Linoleic acid 용액의 제조 직후 chlorophyll b의 함량은 2.88-2.91 ppm이었으나 20 kGy의 방사선을 조사

한 경우 chlorophyll b는 전혀 검출되지 않았으며 광조사에 의한 chlorophyll b의 함량은 방사선 비조사구의 경우 chlorophyll b의 함량이 광조사 시간이 경과함에 따라 약간씩 감소하였으나 방사선 조사구는 광조사 후에도 전혀 검출되지 않았다. 방사선을 조사한 후 광조사 시키는 동안 색도의 변화는 L값과 b값의 경우 비조사구에 비해 방사선 조사에 의하여 증가하였고 a값은 감소하였다. 과산화물가는 제조직후 방사선 조사에 의하여 산화가 일어났으나 방사선 조사시  $N_2$  gas bubbling 처리한 경우에는 비조사구와 마찬가지로 전혀 산화가 일어나지 않았다. 또한 방사선 조사후 광조사 시킨 경우 chlorophyll b의 제거로 광산화는 일어나지 않았다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Gunstone, F.D. Chapter 10, p. 449. In: Lipid handbook, Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Padley, F.B. (Eds.). Chapman and Hall Ltd., New York, USA (1986)
2. Korycka-Dahl, M.B. and Richardson, T. Activated oxygen species and oxidation of food constituents. p. 209. In: CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition (1978)
3. Rawls, H.R. and van Santen, P.J. A possible role for singlet oxygen in the initiation of fatty acid autoxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47: 121-125 (1970)
4. Foote, C.S. Photosensitized oxidation and singlet oxygen: consequences in biological system. Vol. 2. p. 85. In: Free radicals in biology, W.A. Pryer (Eds.). Academic Press, New York, USA (1976)
5. Usuki, R., Suzuki, T., Endo, Y. and Kaneda, T. Residual amount of chlorophylls and phophytins in refined edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 785-788 (1984)
6. Daun, J.K. The relationship between rapeseed chlorophyll, rapeseed oil chlorophyll and percentage green seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59: 15-18 (1982)
7. Foote, C.S., Chang, Y.C. and Denny, R.W. Chemistry of singlet oxygen. X. Carotenoid quenching parallels biological protection. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 92: 5216-5218 (1970)
8. Foote, C. S. Mechanisms of photosensitized oxidation. There are several different types of photosensitized oxidation which may be important in biological systems. *Science.* 162(857): 963-970 (1968)
9. Jung, M.Y., Lee, K.H. and Kim, Y.S. Retinyl palmitate isomers in skim milk during light storage as affected by ascorbic acid, *J. Food Sci.* 63: 597-600 (1995)
10. Foote, C.S., Ching, T.Y. and Geller, G.G. Chemistry of singlet oxygen XVIII. Rates of reaction and quenching of alpha-tocopherol and singlet oxygen. *Photochem. Photobiol.* 20: 511-513 (1974)
11. Jung, M.Y., Choe, E. and Min, D.B.  $\alpha$ -,  $\gamma$ - and  $\beta$ -tocopherol effects on chlorophyll photosensitized oxidation of soybean oil. *J. Food Sci.* 56: 807-810, 815 (1991)
12. Foote, C.S., Quenching of singlet oxygen. pp. 139. In: Singlet oxygen. Wasserman, H.H. and Murray, R.W. (Eds.). Academic Press. New York. USA (1979)
13. Clement, A.H., van den Engh, R.H., Frost, D.J., Hoogenhout, K. and Nooit, J.R. Participation of singlet oxygen in photosensitized oxidation of 1,4-dienoic systems and photooxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 50: 325-330 (1973)

14. Chou, P.T. and Khan, A.U., L-Ascorbic acid quenching of singlet delta molecular oxygen in aqueous media: Generalized antioxidant property of vitamin C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 115: 932-937 (1983)
15. Bodannes, R.S. and Chan, P.C. Ascorbic acid as a scavenger of singlet oxygen. *FEBB Lett.* 105: 195-196 (1979)
16. Jung, M.Y., Lee, K.H. and Kim, S.Y. Riboflavin-sensitized photochemical changes in beta-lactoglobulin in an aqueous buffer solution as affected by ascorbic acid. *J. Agric. Food Chem.* 48: 3847-3850 (2000)
17. WHO. Wholesomeness of irradiated food. Report of Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. Technical Report Series-659, p. 34 (1981)
18. Ahn, H.J., Yook, H.S., Rhee, M.S., Lee, H.Y., Cho, C.J. and Byun, M.W. Application of gamma irradiation on breakdown of hazardous volatile N-nitrosamines. *J. Food Sci.* (In Press).
19. Diehl, J.F. Radiolytic effects in foods. p. 280-357, In: *Preservation of Food Ionizing Radiation*. 1st ed., Edward, S.J. and Martin, S.P. (Eds.), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA (1982)
20. Fakourelis, N., Lee, E.C. and Min, D.B. Effects of chlorophyll and -carotene on the oxidation stability of olive oil. *J. Food. Sci.* 52: 234-235 (1987)
21. Jung, M.Y. Effects of carotenoids and tocopherols on the chlorophyll sensitized photooxidation of soybean oil. Ph.D. Dissertation. Ohio State University, Columbus, Ohio, USA (1989)
22. Schwartz, S.J. and Lorenzo, T.V. Chlorophyll stability during continuous aseptic processing and storage. *J. Food Sci.* 56: 1059-1062 (1991)
23. Folch, J., Less, M., and Sloane-Stanley, G.M.A. Simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 226: 497-509 (1957)
24. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA (1990)
25. Statistical Analysis System. User's Guide: Statistics, Version 5 edition, SAS Institute. Cary, NC, USA (1989)
26. Endo, Y.R., Usuki, R. and Kaneda, T. Antioxidant effects of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 718-784 (1984)
27. Ahn, D.U., Jo, C. and Olson, D.G. Analysis of volatile components and the sensory characteristics of irradiated raw pork. *Meat Sci.* 54: 209-215 (2000)

(2001년 7월 26일 접수)