

放射線에 의한 香辛料의 殺菌 및 貯藏에 関한 研究

第1報 : 高추장粉末의 殺菌

邊明宇 · 權重浩 · 趙漢玉

(韓國에너지研究所 放射線農學研究室)

(1983년 5월 31일 수리)

Sterilization and Storage of Spices by Irradiation

I. Sterilization of Powdered Hot Pepper Paste

Myung-Woo Byun, Joong-Ho Kwon and Han-Ok Cho

Radiation Agri. Div., Korea Advanced Energy Research Institute

(Received May 31, 1983)

Abstract

Effects of irradiation on the physicochemical properties and its quality of powdered hot pepper paste which was used as a minor material of meat products, were investigated during the three months storage. Proximate components of powdered hot pepper paste were not remarkably changed according to the irradiation dose except the slight increase of total and reducing sugars. Capsanthin was insignificantly decreased by the increase of irradiation dose. Color difference according to the irradiation dose could not be distinguished by naked eye but was slightly changed by mechanical measurement. Total bacteria and E.coli were sterilized by the irradiation of 10kGy and 5kGy, respectively and no microorganisms were grown up after three months storage at 37°C. Sterilization of powdered hot pepper paste by irradiation was expected to be superior to the traditional methods in the wholsomeness and sterilizing efficacy.

序 論

食生活의 多樣化와 住居의 아파트化에 따른 加工食品의 大量生産으로 香辛料(調味料)의 使用量은 家庭用보다 특히 食品工業用으로서 魚肉製品(소세지, 어묵등), 肉加工品, 통조림製品등에 그 使用量이 每年 증가 되고 있다. 이들 香辛料는 輸入品과 國內生産品으로 充當하고 있으나 現地에서 收穫, 乾燥, 輸送, 貯藏등 도중에 微生物 汚染 가능성이 매우 높으며, 香辛料가 특히 食品工業用으로 使用될 때 腐敗의 誘起體가 되어 問題視되고 있다. 香辛料中에는 土壤유래의 耐熱性 芽

胞菌이 보편적으로 가장 많아 g당 $10^2 \sim 10^5$, 많은 것은 $10^7 \sim 10^8$ 以上 汚染되어 있다고 한다.^{1,2)} 孢子形成 細菌中 가장 보편적인 것이 *Bacillaceae*로 病原性 type 인 *Bacillus cereus* 나 *Clostridium perfringens* 등이 汚染될 수도 있다.³⁾ 香辛料의 殺菌方法으로는 加熱殺菌法(115°C, 55分)^{4,5)} 燻蒸法, 紫外線法(250~270nm),^{6,7)} micro wave照射法^{6,7)} 등이 있으나 加熱殺菌의 경우는 90°C以上の 加熱로서는 香辛料의 獨특한 香味成分의 變化가 심하며, 紫外線法은 투과력이 弱하여(1/1000nm) 表面만이 殺菌되며, micro wave處理는 香辛料의 水分含量이 낮기때문에 充分한 效果가 없다. 오늘날 가장 많이 使用되고 있는 殺菌法은 훈증법으로서 ethylene

oxide나 propylene oxide가 사용되는데 물과 무기의 Cl^- 이 존재할 때 향신료에 잔류한 ethylene oxide와 작용하여 chlorohydrine이, propylene oxide에서는 chloropropanol isomers가 생성되며 이들은 모두 독성이 높다.⁽⁸⁾ethylene oxide는 食品中에 잔존하기쉬워 $934\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 의 농도로서 3時間 處理(22°C)하면 570ppm이 잔존하고 3회반복 脱氣하여도 384ppm 이나 잔존하며, 2~3時間이나 잔존한다고 한다.⁽⁹⁾또한gas 處理는 단백질이나 糖, vitamin등의 -OH, -SH, -NH₂들과 化學的으로 結合하여 각종 영양소의 파괴가 일어나며, 有害物質을 生成할 뿐 아니라⁽¹¹⁾1982年度 現在 日本에서는 모든 食品에 대한 ethylene oxide의 使用이 금지되고 있다.⁽²⁵⁾이러한 方法들의 問題點을 解決할 수 있는 代替方法으로서 放射線照射에 대한 殺菌法이 開發되었다.⁽¹²⁾放射線照射는 從來 食品添加物의 범위에 포함시켰으나 FAO/IAEA/WHO 共同專問委員會(1976年)에서 加熱, 冷却, 電子波, 紫外線處理등과 같은 物理的인 處理法으로 인정하였고⁽¹⁰⁾1980年 同전문위원회에서는 1 Mrad(10kGy)以下를 照射한 어떠한 食品도 無條件 그 健全性を 許可하고 있으며,⁽¹¹⁾최근 U.SFDA에서도 食品의 殺菌, 殺虫에 利用되는 ethylene oxide나 ethylene dibromide와 같은 熏증제와 각종 食品添加劑(防腐劑)로 使用하고 있는 化學藥品은 人體에 대한 잠재적 障害 및 環境公害 때문에 全面的으로 放射線照射로 代替할 것을 권장하고 있다.^(11,26) 香辛料의 放射線照射 殺菌은 30年 이전에 Proctor 등⁽¹²⁾의 試驗 이래 많은 研究結果 適正線量에서는 향신료의 理化學的成分에 아무런 惡 影響을 주지 않으며, 다른 方法보다 우수하다는 것이 공인되어 현재 여러나라에서 실용화되고 있다.⁽¹⁾本 實驗은 香辛料中 肉加工品 製造에 使用되는 高추장粉末을 放射線 照射에 依하여 殺菌하는 실험을 遂行하였기에 그 結果를 報告한다.

材料 및 方法

試料

高추장粉末은 J 食品工場에서 肉加工 原料로 使用하고 있는 것을 1982年 12月에 구입하여 試料로 使用하였다.

放射線照射 및 貯藏

試料를 100~150g 썩 vinyl tube로 完乞裝한 후 韓國 에너지研究所內 10,000 ci⁶⁰Co 감마線 照射시설을 利用하여 5, 10, 15, 20kGy를 照射하고(線量率:40Gy/hr) 37°C항온기에 貯藏하였다.

微生物 生育 試驗

照射 後 37°C 항온기에 貯藏하면서 1個月 간격으로 一般細菌은 APHA의 standard method⁽¹³⁾ 大腸菌群은 desoxycholate agar를 使用한 plate method⁽¹⁴⁾를 이하여 測定하였다.

理化學的 特性 調査

가. 試料의 一般成分 및 pH

水分, 粗脂肪, 粗蛋白, pH는 AOAC공정법⁽¹⁵⁾에 의하였고, 환원당은 Somogyi 變法,⁽¹⁶⁾全糖은 25%-HCl로 加水分解한 後 somogyi⁽¹⁶⁾ 變法으로 定量하였다.

나. 溶媒抽出 色素의 測定⁽¹⁷⁾

試料 1.5g을 150ml 삼각플라스크에 秤量하고 acetone 25ml를 加하여 밀봉한 후 실온에서 wrist-action shaker로 3.5시간 진탕추출하고 여과하여 잔사를 acetone으로 세척하여 50ml로 定容하였다. 抽出液을 1:4로 희석하여 470nm에서 吸光度를 測定 比較하였다.

다. 粉末의 色度測定

색도변화는 照射後 貯藏3개월에 粉末 自体를 試料로 하여 Hunter's colorimeter(Model D25-9, Hunter Lab. Co.)로 明度(L值), 赤色度(a值), 黄色度(b值)를 測定하여 照射區와 非照射區의 色度を 比較하였다.

結果 및 考察

微生物 生育 試驗

本 실험에 使用된 高추장 粉末은 一般細菌의 汚染이 높아 Table 1에서와 같이 貯藏初期에 非照射區에서는 $8.9 \times 10^5/\text{g}$ 이 검출되었으나, 5kGy 照射區에서는 $7.0 \times 10^2/\text{g}$ 로 격감되었고, 10kGy 以上 照射區에서는 전혀 검출되지 않았다. 貯藏期間의 경과에 따라 非照射區와 5kGy 照射區에서는 다소 감소를 보였으며 10kGy 以上 照射區에서는 貯藏3개월 後에도 微生物의 生育은 전혀 없었다. 一般細菌에 대한 放射線 殺菌作用은 細菌의 種類, 細菌 濃度, 매개체 的 化學的 조성 및 物理的 상태에 따라 그 殺菌線量이 다르며, 照射後 貯藏條件등에 影響을 받는다.⁽¹⁸⁾Torok 등⁽¹²⁾에 의하면 paprika 試料에 3~4kGy 照射로 全生菌數를 99~99.9%를 감소시킬수 있었으며, 이는 無孢子 生成菌이고 生存細菌의 大部分은 孢子 形成菌으로 放射線 저항성이 커서 완전殺菌을 위해서는 16~20kGy정도의 線량이 요구된다고 하였으며, Farkas 등⁽¹⁹⁾도 paprika나 혼합향신료에 3~4kGy 감마線照射로서 一般細菌은 $10^2 \sim 10^3$ 정도 감소 시킬수 있으며, 15~20kGy로 完全殺菌할 수 있다고 하였다. Vajdi 등⁽⁷⁾도 6종류의 香辛料에 감마선을 照射하여 全生菌數는 g당 $10^4 \sim 10^7$ 인 것을 14kGy로, 耐熱性菌은 $10^2 \sim 10^5$ 인 것을 10kGy로, 好氣性

Table 1. Effects of irradiation on the growth of microorganisms in powdered hot pepper paste during storage

(unit : count/g)

Dose (kGy)	Storage period (Month)	0		1		2		3	
		Total bac.	Coiform	Total bac.	Coliform	Total bac.	Coliform	Total bac.	Coliform
0		8.9×10^5	1.2×10^4	8.5×10^2	1.1×10^4	7.0×10^5	1.2×10^4	5.3×10^5	100×10^4
5		7.0×10^2	0	5.6×10^2	0	4.1×10^2	0	2.4×10^2	0
10		0	0	0	0	0	0	0	0
15		0	0	0	0	0	0	0	0
20		0	0	0	0	0	0	0	0

芽胞菌은 $10^3 \sim 10^6$ 인 것을 4 kGy照射로 각각 거의 완전殺菌되었다고, 보고하였다. 이러한 放射線 殺菌線量은 本 실험의 結果와 대체로 일치 한다. 특히 放射線 殺菌法과 gas殺菌法을 비교한 것을 보면⁽⁷⁾ 15kGy의 감마선 照射로 全微生物이 殺菌되었는데 반해 ethylene oxide處理(135 °F, 8 lb压, 12~16時間, 10% ethylene oxide와 90%Carbon dioxide 사용)에서는 殺菌效果가 불충분 하였으며, 오염도가 높은 香辛料의 경우 ethylene oxide의 長期間 處理가 요구되는데 이로인해 향신료의 風味와 色度에 惡영향을 준다고 하였다. 大腸菌群이 있어서는 일반적으로 放射線 감수성이 높아 低線量에서도 死滅되는데 本 실험에서도 Table 1에서와 같이 일반세균의 死滅線量 보다 낮은 5 kGy에서도 陰性으로 完全殺菌 되었으며 貯藏3개월 後에도 전혀 生育되지 않았다. 따라서 5~10kGy의 감마선 照射로 高추장粉末의 미생물을 감소 혹은 完全살균 시킬수 있어 肉加工品 製造의 첨가물로 사용할때 完製品의 貯藏性 향상을 기대할 수 있을것이다. 1980年 照射食品의 健全성에 대한 FAO/IAEA/WHO 共同專門委員會에서는 평균 1 Mrad까지 照射한 어떠한 食品도 健全하다고 發表한바 있다.⁽¹¹⁾

理化学的 特性

試料의 一般成分 및 pH

照射된 試料의 一般成分은 Table 2와 같다. 全糖과 還元糖 含量에 있어서 照射区가 非照射区보다 다소 높은 含量을 보였는데 이는 放射線 照射에 의하여 澱粉의 分解와 환원당의 抽出이 용이해진 것으로 생각된다. 다른 일반성분은 照射区와 非照射区 間에 別差異를 보이지 않았으며 이러한 結果는 Bachman등⁽²³⁾, Galetto등⁽²⁴⁾의 보고와도 같다. pH 變化에 있어서는 Table 3과 같이 非照射区 보다 照射区가 다소 낮은 근소한 差異를 보였으며 貯藏期間이 경과할수록 非照射区和 照射区가 같이 감소되어 약간의 酸敗가 進行되었던 것으로 생각 된다.

나. 抽出色素

고추가루의 色素化合物은 carotenoids인데 중요한 것으로 Capsanthin이 40%, β -carotene이 20%, capsorubin이 10% 함유되어 있다고 한다.⁽²⁰⁾ 이러한 色素들은 acetone, ethylalcohol, isopropylalcohol, benzene등의 유기용매에 溶出되는데 分光光度計로 측정할 수 있다.^(15,21,22) 非照射区和 照射区의 acetone 抽出色素의 含量은 Table 4와 같다. 照射 直後에는 非照射区보다 照射区가 線量の 증가와 더불어 다소의 감소를 보였으며, 貯藏期間의 경과에 따라 감소율에 있어서

Table 2. Changes in chemical properties of irradiated powdered hot pepper paste

(unit : %)

Item	Dose (kGy)				
	0	5	10	15	20
Moisture	4.31	4.29	4.30	4.34	4.28
Reducing sugar	14.52	14.94	14.67	15.16	14.67
Total sugar	52.53	52.82	52.93	54.87	55.20
Crude protein	7.06	7.23	7.11	6.96	7.11
Crude fat	3.73	3.55	3.85	3.82	3.80

Table 3. Changes in pH of irradiated powdered hot pepper paste during storage

Storage period (Month)	Dose (kGy)				
	0	5	10	15	20
0	5.80	5.76	5.70	5.67	5.60
1	5.81	5.75	5.72	5.62	5.61
2	5.73	5.72	5.70	5.63	5.62
3	5.70	5.73	5.68	5.61	5.58

Table 4. Color difference of irradiated powdered hot pepper paste during storage

Storage period (Month)	Dose (kGy)	Extractable color content (E. 470nm)			
	0	5	10	15	20
0	0.401	0.347	0.318	0.305	0.287
1 $\frac{1}{2}$	0.381	0.310	0.289	0.269	0.254
3	0.349	0.283	0.279	0.250	0.232

非照射区和 照射区の 線量間에는 差異없이 모두 감소하였다. 고추가루의 貯藏中 色素의 상실 즉 carotenoid 색소의 酸化는 試料의 水分含量, 貯藏條件(溫度, 濕度, 光線등), 品種, 收穫條件(성숙정도), 乾燥溫度등에 큰 영향을 받는데,⁽¹²⁾ Farkas등⁽¹⁹⁾ 은 照射된 paprika 粉末의 benzene 抽出 色素量이 高線量인 16kGy 照射區에서는 다소 감소를 보였으나 그 이하 線量에서의 감소는 무시해도 좋을 정도였으며 放射線 照射 영향보다도 저장중 溫도와 長期間 저장이 色素감소에 더 큰 영향을 준다고하였다.

다. 粉末의 色度

放射線을 照射한 試料를 3個月間 貯藏後 線量에 따른 粉末自體의 色度 變化는 Table 5와 같다. 非照射區와 照射區間에 다소의 差가 나타났는데 明度(L值)와 赤色度(a值)는 照射區가 非照射區 보다 약간 감소되었고 黃色度(b值)는 다소 증가를 보였다. Vajdi⁽⁷⁾은 pa-

prika 粉末의 色度變化를 ethylene oxide處理와 감마선 照射間의 비교 실험에서 감마線 照射區에서는 非照射區와 別 差異가 없었는데 반해 ethylene oxide 處理에서는 明度, 赤色度, 黃色度가 非照射區에 비해 매우 낮은 數值를 나타내어 粉末自體의 어두운 色을 보였다고 한다. 본 실험에서는 照射區와 非照射區의 色度變化 정도는 기계적 측정치로서는 약간의 差異가 있을 뿐 肉眼의 識別이 불가능 하였다. 따라서 감마線照射 殺菌線量에서 外觀의 品質, 특히 色度變化에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 생각되며, 또한 風味에 있어서도 一般細菌의 殺菌線量에서 非照射區와 큰 差異가 없으나^(7,19,23) gas처리區에서는 50% 以上の 감소를 나타냈다는 보고도 있다⁽⁷⁾.

따라서 본 실험에 이어 放射線 殺菌된 香辛料를 食肉加工品이나 통조림등의 제조에 實際 使用하여 製品의 品質과 貯藏性 실험을 수행할 예정이다.

Table 5. Changes in Hunter's color value of irradiated powdered hot pepper paste after 3 months storage

Color value	Dose (kGy)				
	0	5	10	15	20
L	69.16	68.82	68.84	68.24	69.00
a	14.34	12.84	12.83	13.15	12.76
b	20.49	21.28	21.34	20.53	20.62

L : Degree of Lightness (White+100 ←→ 0 Black)

a : Degree of Redness (Red+100 ← 0 → -80 Green)

b : Degree of Yellowness (Yellow+70 ← 0 → -80 Blue)

要 約

肉加工品の 副原料로 使用하고 있는 고추장粉末에 대하여 伽馬線을 照射하고 3 개월간 貯藏하면서 理學的 特性 및 그 品質 變化를 實驗하였다.

1. 成分變化에 있어서 全糖과 還元糖이 照射區에서 非照射區보다 약간 증가 하였을 뿐 一般成分에 있어서는 別 差異가 없었다.

2. 아세톤 抽出物(Capsanthin)은 線量이 증가함에 따라 약간 減少하였다.

3. 粉末自體의 色度變化에 있어서 肉眠의 差異는 없었으나 機械的 測定에서는 근소한 差異가 있었다.

4. 一般細菌은 10kGY, 大腸菌은 5 kGY의 伽馬線 照射에서 殺菌되었고 37°C에서 3 個月間 貯藏後에도 微生物은 전혀 生育하지 않았다.

5. 伽馬線 照射에 의한 고추장粉末의 殺菌은 在來의 殺菌法보다 健全성과 殺菌效果面에서 우수하다고 생각된다.

文 獻

1. 川嶋浩二: 日本食品工業學會誌, 28, 52(1981)
2. 後藤 亨, 山崎那郎, 岡 充: 食品照射, 6, 35(1971)
3. Mossel, D. A. A. and Shennan, J. L.: *J.Fd. Technol.*, 11, 205(1976)
4. Thiessen, F. and Scheide, J.: *Fleischwirtschaft*, 50, 317(1970)
5. Thiessen, F.: *Fleischwirtschaft*, 50, 813(1970)
6. Goldblith, S. A. and Wang, D. I. C.: *Appl. Microbiol.*, 15, 1371(1967)
7. Vajdi, M. and Pereira, R. R.: *J. Food Sci.*, 38, 893(1973)
8. Wesley, F., Rourke, B., Darbishire, O.: *J. Food Sci.*, 30, 1037(1965)
9. Kiss, I., Zachariev, G., Farkas, J., Szabad. and Toth Pesti, K.: *Food Preservation by Irradiation*, No. 1, IAEA. STI/PUB/470, p. 263(1973)
10. 松山 晃: 食品照射, 12, 9(1977)
11. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration 21 CFR Ch. I C Docket No. 81N-0004), *Federal Register* 46, 18992, Friday 27, March(1981)
12. Pruthi, J. S.: *Spices and Condiments*, Academic Press, Inc., New York, p.309(1980)
13. APHA: *Standard Methods for the Examination of Dairy Products*, 14th ed., American Public Health Association(1978)
14. 서울특별시 보건연구소: 病原微生物 檢査要員 教材(1976)
15. Chen, S. L. and Gutmanis, F.: *J. Food Sci.*, 33, 274(1968)
16. AOAC: *Official Methods of Analysis*, 13th ed., Washington, D. C. (1980)
17. Kohara: *Hand Book of Food Analysis*, Kenpakusha, Japan(1977)
18. Technical Reports Series No.114: *Training Manual on Food Irradiation Technology and Techniques*, IAEA, Vienna, p. 37(1970)
19. Frakas, J., Beczner, J. and Incze, K.: *Radiation Preservation of Food*, IAEA. STI/PUB/317, p.389(1973)
20. Kanner, J., Stella Harel, D. Palevitch and Ben-Gera, I.: *J. Fd. Technol.*, 12, 59(1977)
21. Lease, J. G. and Lease, E. J.: *Food Technolgy*, 16, 104(1962)
22. Rosalita, R. De La Mar and Francis, F. J.: *J. Food Sci.*, 34, 287(1969)
23. Bachman, S., Witkowski, S., Zegota, A.: *Food Preservation by Irradiation* No. 1, IAEA. STA/PUB/470, p.435(1978)
24. Galetto, W., Kahan, J., Eiss, M., Welbourn, J.: *J. Food Sci.*, 44, 591(1979)
25. Kawabata, T.: FAO/IAEA Research Coordination Meeting on Asian Regional Cooperative Project on Food Irradiation (RPMI) and Third Meeting of the RPMI Project Committee, Bangkok, 22~26 Nov. (1982)
26. Sharon, B., Mary, B.: *A High-Energy Food Fight, Newsweek*, March 28, p.40(1983)