

백삼분말의 몇가지 화학적 품질 특성에 대한 감마선과 에틸렌 옥시드 처리의 영향

권중호 · 변명우* · 조한옥* · 한병훈**

경북대학교 식품공학과, *한국원자력연구소, **서울대학교

Comparative Effects of Gamma Irradiation and Ethylene Oxide Fumigation on Some Chemical Quality of White Ginseng Powder

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

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

*Korea Atomic Energy Research Institute, **Seoul National University

Abstract

Ginseng saponins and proximate components were considerably resistant to both gamma irradiation at less than 10 kGy and commercial ethylene oxide cycle, while sulfur-containing amino acids, reducing sugar, pH, and acidity of white ginseng powder were significantly changed by EO fumigation. The contents of saponins, reducing sugar, pH and acidity were relatively liable to change under the higher relative humidity (90%), especially in the non-treated control sample. However, irradiated samples at optimum-dose range (5 to 10 kGy) depending on the microbial load following airtight packaging showed a good chemical quality for 7 months of storage at $30 \pm 2^\circ\text{C}$ irrespective of relative humidity.

Key words: white ginseng powder, ethylene oxide, gamma irradiation, chemical quality

서 론

고려인삼은 근래에 와서 생약으로는 물론 자연 건강 식품으로서도 연구 개발되어 수요자의 편의와 기호에 따라 제품이 다양화되고 있다. 인삼제품은 수출전략품목으로 지정되어 있으며, 수출지역과 용도에 따라 식품 또는 의약품으로 분류되어 품질규격을 규제하고 있으므로 제품의 위생적인 생산은 수출증진에 필수적인 요건이 되고 있다¹⁾.

인삼제품을 포함한 건조식품의 살균방법으로는 ethylene oxide(EO) 등 gas 훈증법이 대부분 이용되었으나 최근에는 잔류성분, 살균효과의 불충분, 품질열화, 처리용량 부족, 2차오염 가능성, 작업자의 안전, 환경공해 등이 문제점으로 지적되면서 세계적으로 사용을 금지하는 추세에 있다^{2) 3)}. 이와 관련하여 권 등⁴⁾은 인삼염록차에 대한 미생물학적 품질개선 연구에서 감마선 조사방법에 비해 EO 훈증법은 제품의 품질에 미치는 영향이 크고, 약품의 잔류성이 문제시 된다고 지적한 바 있다.

인삼분말제품의 미생물학적 품질관리에 화학훈증제

(EO)의 사용이 제한됨에 따라⁵⁾ 새로운 살균법의 마련이 요구되고 있다. 본 연구에서는 살균효과가 우수하고 공정이 간편한 것으로 밝혀지고 있는 감마선 조사기법⁶⁾을 이용하여 새로운 대체기술 개발을 위한 기반연구를 수행하면서 EO 및 감마선 처리가 백삼분말의 몇가지 화학적 품질 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

시료

본 실험에 사용된 백삼분말(금산산, 4년근 백삼)은 인삼제품 제조업체(K사)에서 살균과정을 거치지 않은 수출용 제품을 구입하여 실험재료로 하였고, 저장용 시료의 포장은 기밀포장(polyethylene, PE통)과 무포장으로 구분하였다.

살균처리 및 저장

살균처리 및 저장용 시료는 일정량씩 PE/Nylon 접합 필름에 담아 권 등¹⁰⁾에서와 같이 EO 훈증은 gas 혼합비(EO/CO₂) 30 : 70, 온도 55°C, RH 40~50%, 압력 0.8 kg/cm²의 chamber내에서 10시간 처리후 탈기하였고, 감마선 조사는 실온에서 ⁶⁰Co 감마선 조사시설원에 의해 백삼분말의 살균선량 범위로 확인된 5~10 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. EO 훈증 및 감마선 조사

Corresponding author: Joong-Ho Kwon, Dept. Food Sci. & Technol., Kyungpook National University, Sankyuk-Dong, Taegu 702-701, Korea

시료는 무처리 대조시료와 함께 PE통에 의한 기밀포장은 $30 \pm 2^\circ\text{C}$, RH $90 \pm 1\%$ 조건에, 무포장은 뚜껑을 제거한 상태에서 25°C , RH 65% 및 90%에 각각 7개월간 저장하면서 화학적 특성실험에 사용하였다.

일반성분 분석

백삼분말의 일반성분으로서 수분, 조단백질, 조지방, 조회분은 AOAC법⁽¹¹⁾에 의하여 측정하여 백분률로 나타내었고, 환원당은 Somogyi변법⁽¹²⁾으로 전당은 25% HCl로 가수분해 후 Somogyi변법⁽¹²⁾으로 각각 측정하였다.

pH 및 산도 측정

백삼분말 5g에 탈 이온수 50 ml를 가하여 30분간 진탕하고 원심분리(5,000 rpm, 20 min)하여 얻은 상정액을 pH meter(Corning model 120)를 이용하여 3회 반복 측정하였고, 적정산도는 이 상정액을 중화하는데 소비되는 0.05 N NaOH의 양으로서 환산하였다.

아미노산 정량

시료의 아미노산 분석은 살균처리 직후의 시료만을 대상으로 하여 전 아미노산은 6 N HCl 가수분해법으로, 유리 아미노산 함량은 75% ethanol 추출법을 이용하여 시료액을 조제한 뒤 아미노산 자동분석기(Hitachi model 835)를 사용하여 측정하였다⁽¹³⁾.

사포닌 정량

시료 일정량을 둥근 플라스크에 취하고 10배량의 80% ethyl alcohol을 가하여 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 의 water bath에서 4시간씩 4회 반복 추출하였다. 상기 추출액은 최와 오⁽¹⁴⁾의 방법에 준하여 n-butanol층에 이행된 saponin획분을 분리하여 감압농축한 뒤 각 처리군별로 ginsenoside 함량을 분석하였다. 이 때 HPLC 분석조건은 carbohydrate column, RI detector, $8 \times$ attenuation, 1.5 ml/min flow rate, acetonitrile : H₂O : BuOH/80 : 20 : 15(v/v/v)를 mobile phase로 각각 사용하였다.

결과 및 고찰

일반성분

본 실험에 사용된 백삼분말의 일반조성은 수분 9.48%, 조단백질 10.85%, 조지방 2.66%, 조회분 4.23%, 환원당 6.37% 및 전당 60.02%였다. 살균처리된 시료의 수분함량은 EO 훈증처리로서 다소 감소되었고, PE 통에 밀봉하여 $30 \pm 2^\circ\text{C}$, RH $90 \pm 1\%$ 에 7개월간 저장시에는 전반적으로 약 1% 내외의 변화가 있었고 감마선 및 EO 처리군간의 차이는 없었다. 시료의 전당, 조지방, 조단백질 등은 살균처리에 영향을 받지 않았으나, 환원당은 EO 처리시 유의적으로 감소되었고, 저장기간 중 높은 상대습도하에서는 미생물의 증식에 따라 감소하는 경향

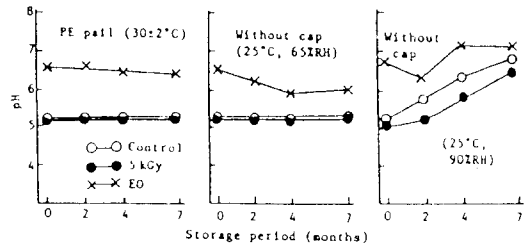


Fig. 1. Changes in pH of ginseng powders during storage after gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation

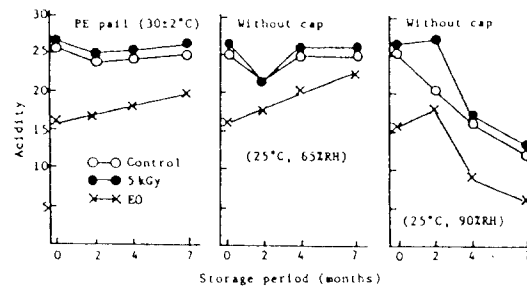


Fig. 2. Changes in acidity of ginseng powders during storage after gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation

을 보였다. 이상과 같은 결과는 건조식품의 일반성분에 미치는 EO 처리와 감마선 조사의 비교실험에서도 확인된 바 있다^(3,7,15).

pH 및 산도

본 실험에 사용된 백삼분말의 pH는 5.29였으며 10 kGy까지의 감마선 조사는 시료의 pH에 거의 영향을 미치지 않았으나(pH 5.22~5.30), 상업적인 조건의 EO 훈증제 처리는 pH 상승(pH 6.60)시키는 것으로 나타났다. 여러가지 저장조건하에서의 pH 변화는 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 PE통에 기밀포장된 시료의 경우 저장 7개월까지 감마선 조사군은 거의 변화가 없었고, EO 처리된 시료는 다소 감소하였으나 여전히 높은 값을 나타내었다. 그리고 포장을 개봉한 시료를 25°C , 상대습도 65%와 90% 조건하에 7개월간 저장하였을 때에는 저장기간의 경과로 pH가 변화하였는데 이같은 현상은 RH 65%에 비해 RH 90% 저장조건에서 심하게 나타났다(Fig. 1).

한편 시료의 적정산도 측정에서 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 에 밀봉 저장된 감마선 조사군은 대조군과 거의 차이가 없었으나 EO 처리군은 산도가 감소하였고, 25°C 상대습도 65%에 저장된 시료는 모든 처리군에서 산도가 크게 감소하였는데 이와 같은 시료의 산도변화는 앞서 pH의 변화와 상반되는 경향은 나타내었다(Fig. 2).

이상의 결과에서 EO 처리된 시료의 높은 pH 값과 낮은 산도는 가스처리시 EO/CO₂ 혼합가스의 사용,

Table 1. Comparative effects of gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation on selected total amino acids of white ginseng powders¹⁾

Amino acids	Treatments			
	Control	5 kGy	10 kGy	EO ²⁾
Aspartic acid	9.45	9.86	9.18	8.70
Threonine	3.23	3.68	3.17	3.04
Serine	2.83	3.03	2.73	2.58
Glutamic acid	15.00	14.97	13.91	12.99
Glycine	2.42	2.74	2.34	2.32
Alanine	3.99	4.07	3.90	3.86
Cystine	1.78	1.50	1.42	1.44
Valine	2.98	3.08	3.00	3.03
Methionine	1.60	1.50	1.58	0.66
Isoleucine	2.47	2.77	2.42	2.38
Leucine	4.69	4.98	4.66	4.52
Tyrosine	1.49	1.32	1.24	1.50
Phenylalanine	3.74	3.89	3.76	3.70
Lysine	4.25	4.27	4.20	4.16
Histidine	1.83	2.06	1.80	0.94
Arginine	24.94	24.04	23.46	21.30
Proline	2.28	2.33	2.16	2.26
Total	88.97	90.09	84.93	79.38

¹⁾Total amino acids were determined by amino acid analyzer immediately after treatments and values are expressed as mg per g of the sample on a dry basis

²⁾Treatment conditions were EO/CO₂ 30/70; 50°C; RH 40~50%; pressure 0.8 kg/cm²

55°C 의 온도, 45% 내외의 상대습도 및 일정한 압력이 주어진 chamber내에서 시료를 10시간 이상 보관하면서 반복된 탈기 조작 등을 가함에 따라, 사용된 화학약품이 식품내부에 잔류하거나 잔류약품의 식품성분과의 상호작용에 의한 새로운 물질의 생성 등에 기인된 것으로 생각된다. 그리고 포장 및 저장 조건에 따른 pH 및 산도의 변화는 저장 시료의 화학적 성분 변화와 환경조건에 의한 흡수이나 미생물의 번식 등에 기인된 것으로 생각되며, 본 실험에서 살균선량의 감마선 조사는 시료의 pH와 산도에 영향을 미치지 않는다는 결과는 권 등⁽¹⁶⁾, 성 등⁽¹⁷⁾의 보고를 잘 뒷받침 해 주고 있다.

아미노산

백삼분말 제품의 미생물학적 품질개선을 위한 EO 훈증처리와 감마선 조사가 시료의 아미노산 함량에 미치는 영향을 조사해 본 결과, 총 17종의 아미노산이 분석되었는데 전 아미노산의 경우 methionine, arginine, glutamic acid, histidine 등의 아미노산은 EO 훈증처리에 의해 약 10% 정도 감소되었다. 5 kGy 감마선 조사군은 대조 시료와 거의 차이가 없었으나 10 kGy 조사 시료에 있어서는 대조시료보다 약 5% 정도 감소된 함량을 보였다 (Table 1).

또한 유리아미노산의 경우에는 합황 아미노산인 me-

Table 2. Comparative effects of gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation on selected free amino acids of white ginseng powders¹⁾

Amino acids	Treatments			
	Control	5 kGy	10 kGy	EO ²⁾
Aspartic acid	0.32	0.23	0.21	0.16
Threonine	1.61	1.71	1.57	1.24
Serine	0.04	0.04	0.03	0.03
Glutamic acid	0.03	0.02	0.06	0.06
Glycine	0.06	0.06	0.04	0.03
Alanine	0.49	0.52	0.46	0.40
Cystine	0.07	0.09	0.08	0.07
Valine	0.21	0.24	0.23	0.19
Methionine	0.07	0.04	0.03	tr
Isoleucine	0.21	0.23	0.21	0.19
Leucine	0.30	0.31	0.29	0.24
Tyrosine	0.40	0.42	0.40	0.56
Phenylalanine	0.38	0.41	0.38	0.24
Lysine	0.32	0.33	0.31	0.26
Histidine	0.17	0.17	0.15	0.06
Arginine	10.08	10.87	10.01	8.29
Proline	0.19	0.19	0.17	0.14
Total	14.95	15.88	14.43	12.16

¹⁾Free amino acids were determined by amino acid analyzer immediately after treatments and values are expressed as mg per g of the sample on a dry basis.

²⁾Treatment conditions were EO/CO₂ 30/70; 50°C; RH 40~50%; pressure 0.8 kg/cm²

thionine과 aspartic acid, glycine, phenylalanine, histidine 등이 EO 훈증처리에 의해 감소되었고, glutamic acid, tyrosine 등은 훈증처리로서 다소 증가되었다. 그리고 감마선 조사시료에 있어서는 성분마다 다소의 증감은 있었으나 대조시료와 유의적인 변화는 나타나지 않았다(Table 2).

Kwon 등⁽¹⁸⁾은 인삼분말의 합황 아미노산은 10 kGy의 감마선 조사에 의해 유의적으로 감소된다고 보고하였고, Vahjdi와 Pereira⁽⁹⁾와 Wesley 등⁽²⁾은 건조식품에 처리된 화학훈증제(EO)는 시료의 고유한 풍미를 저해시킨다고 보고하여 본 실험의 결과는 타 연구자들의 발표내용과 잘 연관되었다. 본 실험에서는 저장중 아미노산의 함량 변화는 측정되지 않았으나 살균목적의 EO 훈증처리는 동일목적의 감마선 조사보다 시료의 아미노산 함량에 미치는 영향이 크다는 사실은 확인되었다.

사포닌

인삼 유효성분의 하나인 saponin은 4환식 triterpenoid의 dammarane구조를 가진 중성배당체로서 당이 C-3위치 및 C-20 위치 (diol saponin) 와 C-6 위치 및 C-20 위치 (triol saponin)에 glycoside linkage를 하고 있는 bisdesmosides이므로 수용액 상태에서는 열이나 산에 의해 불안정한 것으로 알려져 있다⁽¹⁹⁾.

Table 3. Comparative effects of gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation on major saponin components of white ginseng powders¹⁾

Ginsenosides	Treatments			
	Control	5 kGy	10 kGy	EO ²⁾
Rb ₁	3.16	3.26	3.31	3.30
Rb ₂	1.05	1.10	1.17	1.15
Rc	0.68	0.72	0.82	0.80
Rd	0.65	0.63	0.66	0.66
Re	1.96	2.02	2.08	2.09
Rf	0.87	0.92	0.98	1.02
Rg ₁	2.42	2.62	2.68	2.64
Rg ₂	0.42	0.40	0.46	0.32
Total	11.21	11.67	12.16	11.98
PD/PT ratio ²⁾	0.98	0.96	0.96	0.97

¹⁾Ginsenosides were determined using HPLC immediately after treatments and values were expressed as mg per g of the sample on a dry basis. HPLC operating conditions were carbohydrate column, RI detector, 8X, flow rate (1.5 ml/min) and mobile phase (acetonitrile: H₂O : BuOH/80 : 20 : 15, v/v/v).

²⁾Ratio of PD (panaxadiol ginsenoside, -Rb₁, -Rb₂, -Rc, -Rd) to PT (panaxatriol ginsenoside, -Re, -Rf, Rg₁, -Rg₂).

³⁾Treatment conditions were EO/CO₂ 30/70; 50C; RH 40~50%; pressure 0.8 kg/cm²

본 실험에서는 백삼분말의 미생물학적 품질개선을 위한 EO 훈증제와 감마선 처리가 saponin 성분에 미치는 영향을 조사해 보았다. 살균처리 직후에 8종의 ginsenosides가 분석되었는데, 처리군 별로 HPLC 패턴에는 물론 그 함량에 있어서도 유의적인 변화가 나타나지 않았다 (Table 3). 이와 같은 결과는 성 등⁽¹⁷⁾, 권 등^(7,16,18)의 인삼 saponin에 대한 방사선 조사의 영향 연구에서 인삼 saponin은 감마선에 상당히 안정하였다는 보고와 일치하였다.

한편 감마선 및 EO 훈증제가 처리된 백삼분말을 포장법과 저장조건을 달리하여 7개월간 보관하였을 시 saponin 성분의 변화를 조사해 보았다. diol saponin(panaxadiol ginsenosides)과 triol saponin(panaxatriol ginsenosides)은 유사한 경향으로 저장기간의 경과에 따라 감소하였는데, PE 통에 포장하여 30±2C에 저장된 시료는 저장 7개월 까지도 처리군 간에 유의적인 차이 없이 비교적 안정된 변화를 보였다. 25C, 상대습도 65% 조건하에 무포장으로 저장된 시료에서는 저장 4개월 이후부터 그 함량이 점차 감소되기 시작하여 곰팡이의 번식이 확인된 무처리 대조군에서는 10% 이상 감소되었고, 살균 처리군에서는 감소가 완만하였다. 특히 25C RH 90% 조건하에서는 급격한 흡습으로 미생물 생육이 왕성해짐에 따라 저장 초반부터 ginsenoside 함량의 변화가 심하였는데, 이 때 무처리군은 거의 직선적으로 diol계는

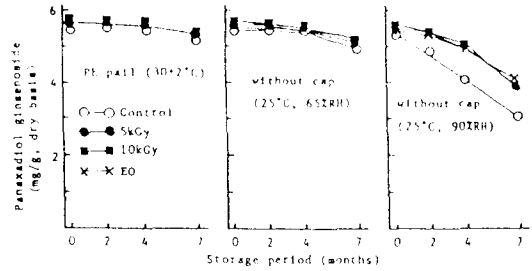


Fig. 3. Changes in diol saponins of white ginseng powders during storage after gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation

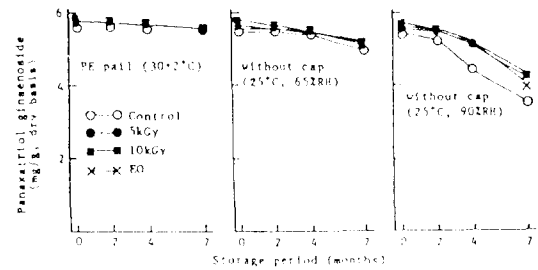


Fig. 4. Changes in triol saponins of white ginseng powders during storage after gamma irradiation and ethylene oxide (EO) fumigation

약 44%, triol 계는 약 35%의 감소를 보였다(Fig. 3 및 4). 이와 같은 저장 조건의 변화에 따른 인삼 saponin 함량의 변화는 노 등⁽²⁰⁾에 의해서 지적된 바와 같이 시료의 흡습에 따른 미생물의 증식과 saponin 분해와 관련된 효소작용이 그 원인이라고 생각된다. 따라서 백삼분말의 saponin 성분은 방습이 가능한 기밀포장 후 적정선량의 감마선 조사에 의한 살균을 함으로써 저장기간 중 그 안정성을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

요 약

인삼 유효성분의 하나인 saponin은 10 kGy 이하의 감마선 조사와 ethylene oxide 훈증처리에 대해 안정하였으며, 그 밖의 조지방, 조단백질, 전당 등도 살균조건에서 비교적 안정하였다. 그러나 함황 아미노산, 환원당, pH, 산도 등은 EO 처리에 의해 유의적으로 변화되었다. 포장방법과 저장조건에 따른 화학적 특성시험에서 25C, 상대습도 90%의 무포장 백삼분말 시료는 사포닌, 환원당, pH, 산도 등의 변화가 초래되었으며, 이같은 현상은 무처리 대조군에서 더욱 현저하였다. 그러나 기밀포장후 백삼분말의 미생물 농도에 따라 5~10 kGy의 감마선을 처리한다면 상대습도에 관계없이 30C 내외의 저장온도에서 7개월 까지 비교적 안정된 화학적 품질을 유지하게

될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문의 내용은 과학기술처 특정연구사업 과제의 일부이며 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. 강신수 : 93한국식품연감, 농수축산신문, 서울, p.562(1993)
2. Wesley, F., Rourke, B. and Darbishire, O.: The formation of persistent toxic chlorohydrins in foodstuffs by fumigation with ethylene oxide and with propylene oxide. *J. Food Sci.*, **30**, 1037(1965)
3. Vajdi, M. and Pereira, R.R.: Comparative effects of ethylene oxide, γ -irradiation and microwave treatments on selected spices. *J. Food Sci.*, **38**, 893(1973)
4. WHO: Ethylene oxide. *Environmental Health Criteria* 55(1985)
5. Rajendran, S. and Muthu, M.: Detection of acrylonitrile and ethylene oxide in air and fumigated foodstuffs. *Bull Environm. Contam. Toxicol.*, **27**, 426(1981)
6. Anon.: Position paper. FAO/IAEA/WHO/ITC-UNCTAD/GATT International Conference on the Acceptance, Control of, and Trade in Irradiated Food. *Food Irradiation Newsletter*, **11**(2), 34(1987)
7. Kwon, J.H., Cho, H.O., Byun, M.W., Kim, S.W. and Yang, J.S.: Application of irradiation techniques to food and foodstuffs. *Annual Research Repr-KAERI/RR-852/89*, p.103(1989)
8. 보건사회부 : 식품첨가물 규격기준 개정내용(1991. 5. 28)
9. IAEA: Irradiation of spices, herbs and other vegetable seasonings. A compilation of technical data for its authorization and control. International Consultative Group on Food Irradiation, *IAEA-TECDOC-639*, February(1992)
10. 권중호, 변명우, 이수정 : 백삼분말의 흡습특성 및 미생물학적 품질 안정성에 대한 감마선 및 에틸렌 옥시드 처리의 영향. *한국식품과학회지*, **26**(3), 272(1994)
11. AOAC: *Official Method of Analysis*, 15th ed., The Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., U.S.A.(1990)
12. Kabayashi, T. and Tabuchi, T.: A method employing a tribasic sodium phosphate buffered reagent for estimating semimicro quantities of reducing sugars. *J. Agric. Chem. Soc., Japan.*, **28**, 171(1954)
13. Hatachi Inc.: Instrumental manual of amino acid analyzer (model 835) (1986)
14. 최진호, 오성기 : 고려인삼의 노화억제 작용에 관한 연구 (제1보) 홍삼 및 백삼의 노화억제 작용 비교 연구. *한국영양식량학회지*, **12**, 323(1983)
15. Kwon, J.H., Byun, M.W. and Cho, H.O.: Quality evaluation of ground garlic and onions treated with chemical fumigants and ionizing radiation. *Korean J. Food Sci., Technol.*, **19**, 107(1987)
16. Kwon, J.H., Belanger, J.M.R. and Pare, J.R.J.: Effect of ionizing energy treatment on the quality of ginseng products. *Radiat. Phys. Chem.* **34**, 963(1989)
17. 성현순, 박명환, 이광승, 조한욱 : 방사선 조사에 의한 인삼저장에 관한 연구(제1보) 감마선 조사가 인삼분말 제품의 이화학적 성질에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **14**, 136(1982)
18. Kwon, J.H., Belanger, J.M.R., Sigouin, M., Lanthier, J., Willemot, D. and Pare, J.R.J.: Chemical constituents of ginseng exposed to γ -irradiation. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 830(1990)
19. Han, B.H., Park, M.H., Han, Y.N. and Woo, L.K., Sankawa, U., Yahara, S. and Tanaka, O.: Degradation of ginseng saponins under mild acidic conditions. *J. Med. Plant Res.*, **44**, 146(1982)
20. 노혜원, 도재호, 김상달, 오훈일 : 저장상대습도가 백삼 품질에 미치는 영향. (제2보) saponin 및 당의 변화. *한국식품과학회지*, **15**, 32(1983)

(1994년 1월 11일 접수)