

점도측정법을 이용한 방사선 조사 건조농산물의 검지 가능성

정형욱 · 정재영 · 권중호[†]

경북대학교 식품공학과

Potential Detection of Irradiated Dried Agricultural Products by Viscosity Measurement

Hyung-Wook Chung, Jaeyoung Jeong and Joong-Ho Kwon[†]

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

Abstract

Dried vegetables, white ginseng and spices, which were exposed to gamma and electron-beam irradiation, were used in a detection study by measuring their starch content and viscosity change. The samples tested showed different levels of starch content(15.64~60.86%), which was not directly proportional to the viscosity of the samples. The correlation coefficients between irradiation dose and viscosity change were lower in the samples, such as cabbage, carrot, clean vegetable(*chunggyungchae*), garlic, mushroom, green onion, and red pepper, while some higher coefficients were found in ginger($R^2=0.9271$), white ginseng($R^2=0.6223$) and onion($R^2=0.7909$). Thus, dried ginger and white ginseng were selected to be used for a detection of irradiated samples using specific parameters(threshold values). Specific parameter for the nonirradiated ginger and ginseng were 13.31 and 13.93, respectively. On the other hand, gamma and electron-beam irradiated samples at 2.5 kGy, the lowest dose for a commercial purpose, showed decreased values, 11.92 and 11.15 in ginger, and moreover 4.40 and 5.10 in ginseng. It is expected that a proportional decrease in a specific parameter with the absorbed doses will be a potentially useful index for detecting whether starchy foods have been irradiated or not.

Key words: irradiated food, detection, starch, viscosity measurement

서 론

방사선 조사식품의 안전성이 관련 국제기구(FAO/IAEA/WHO)에 의해 인정되고(1), 조사식품(照射食品)에 대한 Codex 일반규격이 채택됨으로써(2) 식품의 방사선 조사(食品照射) 기술은 한국을 포함한 40여 개국에서 사용이 허가되어 있고, 선진국과 개발도상국을 포함한 30여 개국에서 상업적으로 방사선 조사식품이 생산되고 있다(3-5). 이들 40여개국의 지역별 분포를 보면 유럽 19, 아시아·태평양 10, 아메리카 8, 아프리카·중동 4개국 등으로 호주를 제외한 대부분의 산업화된 국가들이 식품조사기술의 허가에 선도적인 입장이다. 그리고 현재 세계적으로 방사선 조사가 허가된 식품류들은 약 115개 식품(군)으로서 대부분의 식품이 포함되어 있다. 이들 중 상업적 규모로 방사선 처리되고 있는 식품류는 대부분 향신료, 곡류, 건조식품류, 육류, 과일류, 채소류 등이고, 이 중 향신료와 조미료를 포함한 건조식품류의 허가 및 실용화가 가장 활발하다.

이와 같이 세계 여러 나라에서는 자국 농수산물의 부가가치 향상을 위하여 방사선 조사 기술을 적극 활용하는 추세이지만, 실용화 과정에서 소비자 수용성 측면의 몇가지 과제를 안고 있다. 그 중 가장 대표적인 사항은 방사선 조사 허가품목에 대한 엄격한 조사공정 관리와 식품 선택의 권리를 보장하게 될 照射마크(labeling)의 부착이라 할 수 있다. 국내의 "식품 방사선 조사기준"에 의하면(6) 조사식품은 포장이나 용기에 직경 5cm 크기의 도안을 부착하도록 규정하고 있다. 더욱이 방사선 조사식품의 허가 품목 및 관련 규정은 국가별로 서로 상이하므로 표시규정의 준수와 조사식품의 엄격한 관리(documentation)는 조사식품의 유통과 국가간 교역에 있어서도 가장 필수적인 선결과제가 될 것이다.

특히 WTO 체제하에서 농수산물 등 식품의 교역이 크게 늘어날 것을 전망한다면 방사선 조사식품의 수출입 관리에 이용될 식품의 방사선 조사 여부 검지법(檢知法)과 나아가 조사선량 확인기술이 요구되고 있다. 이는 세계 식량교역의 증진뿐만 아니라 우리 식품산업의 세계화와

[†]To whom all correspondence should be addressed

국제경쟁력 제고에도 크게 이바지하게 될 것이다(7).

따라서 본 연구에서는 방사선 조사선량과 점도의 변화 간에는 일정한 상관관계가 있음이 보고(8)됨에 따라, 국내에서 감마선 조사가 허가된 전분질 식품을 대상으로 전분의 함량과 점도를 측정하여 specific parameters를 예비 설정하고, 방사선 조사 여부 및 조사선량과의 상관관계를 확인함으로써 검지법 개발 연구에 필요한 몇가지 기초자료를 얻었다.

재료 및 방법

시료

본 실험에 사용된 시료는 국내에서 ⁶⁰Co 감마선 조사가 허가된 품목 중 전분함량이 높은 건조채소류, 백삼, 향신료 등을 사용하였다. 양파, 파, 당근, 양배추, 버섯과 마늘은 T기업으로부터 건조된 상태로 구입하였고, 생강과 백삼(98년산, 4년근)은 대구약령시장에서, 건고추 등 나머지 시료는 재래시장에서 구입하여 약 500 μ m 크기로 분쇄하여 사용하였다.

방사선 조사

시료의 감마선 조사는 한국원자력연구소의 ⁶⁰Co 감마선 조사시설을 이용하여 실온에서 시간당 일정 선량률로 2.5~15 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였으며, 흡수선량의 확인은 ceric cerous dosimeter를 사용하였다($\pm 5.4\%$). 또한 시료의 전자선조사는 electron-beam processing facility(model ELV-4, 1MeV, Samsung)를 이용하여 가속전류 3.13~9.40mA, beam dimension(98cm(L) \times 7.5cm(W)), table speed 16.7~33.3cm/sec 등으로 하여 실온에서 0.63 Gy \cdot sec⁻¹의 선량률로 2.5~15 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였고 흡수선량의 확인은 cellulose triacetate dosimeter(Fuji film Co., Japan)를 사용하였다($\pm 3.6\%$). 이상과 같이 조사된 시료는 대조시료와 함께 분말상태로 만들어 밀봉하여 실온에서 보관하면서 측정시료로 사용하였다.

전분함량 측정

시료의 전분함량은 Somogyi 변법(9)을 이용하여 전담함량을 3반복 측정한다 다음 전분계수 0.9를 곱하여 구하고 평균값으로 나타내었다.

점도 측정

시료의 점도 측정은 Hayashi 등(10)의 방법에 준하여 방사선 조사 직후 분말로 만든 시료에 일정량의 증류수를 가하여 10%(w/v) suspension을 만들었다. 균질화된 시료액에 NaOH를 첨가하여 pH를 13으로 조정하고 가열호

화시킨 다음, 일정 시간 항온기에 보관한 후 현탁액의 viscosity를 RVDV-II + Brookfield viscometer(Brookfield Eng Labs. Inc., U.S.A, spindle No. 4)를 사용하여 실온에서 50 rpm의 속도로 30 sec 후에 3회 반복 측정하고 평균값으로 나타내었다.

Specific parameter(threshold value) 설정 시험

방사선 조사시료의 점도변화를 측정하여 조사 여부를 결정함에 있어서 대조시료(nonirradiated control)가 없이도 구별이 가능한 방법(10)으로 시료 현탁액을 고온에서 pH 13으로 조정하여 점도를 측정하고 아래 식에 의하여 specific parameter를 설정하였다. 이때 specific parameter가 일정한 값 이상을 나타내면 방사선 조사되지 않은 시료로 판단하고, 일정한 값 이하를 나타내면 방사선 조사된 것으로 판단할 예정이다.

Specific parameter =

$$\frac{\text{viscosity of 10\% suspension (cp} \cdot \text{s)}}{\text{starch content in 1g of sample (g)} \times \text{viscosity of 5\% starch (cp} \cdot \text{s)}}$$

실험결과 분석

각 시료별 점도측정은 3회 반복 실시하였으며, 측정 결과는 SAS(statistical analysis system)(11)에 의해서 유의성을 분석하였다.

결과 및 고찰

시료의 전분 함량

본 실험에 사용된 시료들(양배추, 당근, 청경채, 마늘, 생강, 인삼, 파, 버섯, 양파, 고춧가루)의 전분 함량은 Table 1에 나타내었으며 고춧가루와 버섯은 15.64%와 18.55%로 낮은 전분 함량을 보였다. 이들 두 시료를 제외한 나머지 시료들은 30% 이상의 비교적 높은 값을 보여 전분질 원료임을 알 수 있었다. 이와 같이 얻어진 각 시료의 전분 함량은 상대적 점도 크기와 방사선 조사시 선량에 따른 점도 변화와의 관계 검토에 쓰여질 것이다.

Table 1. Starch content of dried agricultural products

Sample	Starch content (%)
Cabbage	60.86
Carrot	47.48
Chunggyungchae	50.18
Garlic	42.26
Ginger	51.59
Ginseng	49.29
Green onion	30.36
Mushroom	15.64
Onion	45.08
Red pepper	18.55

시료의 점도 변화

방사선 조사 여부의 검지를 위한 검체 식품의 점도 측정 은 피조사체 식품 내의 다당류 즉, starch, pectin, cel-lulose 등이 방사선 조사에 의해 분해되어 점도가 변화되는 원리를 이용하는 것이다(10,12-16). 방사선 조사에 따른 시료의 점도 변화를 알아보기 위하여 감마선과 전자선을 조사하여 점도 변화를 측정 한 결과를 Table 2와 Table 3에 각각 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 비조 사 시료의 종류에 따라 점도의 차이가 크게 남을 알 수 있었다. 전분의 함량이 50.18%인 청경채 비조사구의 점 도는 24.0 cP인데 비하여 전분함량이 상대적으로 낮은 버 섯(15.64%)과 고춧가루(18.55%) 비조사구의 점도는 6604.0 cP와 1133.3 cP로 높게 나타났다. 이 같은 결과를 볼 때 전분 함량이 높다고 해서 반드시 점도가 증가하는 것이 아니라 는 것을 알 수 있었다. 청경채의 경우 전분함량이 높지만 33% NaOH를 사용하여도 가열호화가 일어나지 않았으 며, 따라서 비조사구의 점도가 낮게 나타났다. 양배추, 당 근, 마늘, 양파 등도 이러한 현상으로 인해 높은 전분함량 에 비하여 낮은 점도를 나타내었다.

대부분의 시료는 감마선 조사선량이 증가하더라도 점 도에는 유의적인 차이를 보이지 않거나 오히려 증가하였 지만, 생강과 인삼은 감마선 조사선량에 따라 점도가 점

차 감소하는 경향을 보여서 점도측정법을 이용해서 방사 선 조사여부를 확인할 수 있을 가능성이 있었다. Table 3에 나타낸 전자선 조사된 시료의 점도변화도 감마선과 같은 경향을 보여주었다. 이들 결과에서 볼 때 본 실험에 사용 된 시료의 점도변화는 조사선원간에 패턴이 거의 유사함 을 알 수 있었다.

Heide 등(12)은 양파분말의 경우 비조사구와 조사구 사이에는 명백한 점도 차이가 인정되었다고 보고한 반면, Farkas 등(13,14)은 양파분말에서 조사 여부에 따라 여 떠 한 차이도 발견할 수 없었다고 보고하여 본 실험의 결과 는 전자의 보고를 뒷받침하였다. 또한 Farkas 등(13,14) 은 black pepper, white pepper, nutmeg, ginger 등의 점 도는 방사선 조사에 의해서 상당히 감소된다고 보고하여 시료에 따라 점도 변화에 차이가 있음을 지적한 바 있다. Hayashi 등(15)은 방사선 조사된 black pepper와 white pepper의 점도가 방사선 조사선량에 따라 감소하였으나 에틸렌옥사이드로 훈증처리하거나 super-heated steam 처리를 하였을 때는 점도가 감소하지 않았다고 보고하였 다. Hayashi와 Todoriki(16)는 5 kGy로 방사선 조사된 모 든 pepper류는 비조사 대조구보다 유의적으로 낮은 점도 값을 나타냈었다고 보고하여 방사선 조사 여부를 검지할 수 있는 가능성을 제시한 바 있다.

Table 2. Viscosity changes in gamma-irradiated samples with different doses

(Unit: cP)

Sample	Irradiation dose (kGy)						R ²
	0	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0	
Cabbage	98.7 ^{bc1)}	125.3 ^b	130.7 ^b	122.7 ^{bc}	130.7 ^b	80.0 ^c	0.1193
Carrot	821.3 ^a	389.3 ^{bc}	754.7 ^{ab}	560.0 ^{abc}	242.7 ^c	802.7 ^{ab}	0.0036
Chunggyungchae	24.0 ^b	61.3 ^a	42.7 ^{ab}	61.3 ^a	50.7 ^a	42.7 ^{ab}	0.0554
Garlic	56.0 ^{ab}	42.7 ^b	48.0 ^{ab}	58.7 ^{ab}	53.3 ^{ab}	64.0 ^a	0.3915
Ginger	8,000.0 ^a	7,168.0 ^a	6,649.3 ^a	4,075.3 ^b	1,240.0 ^c	352.0 ^c	0.9271
Ginseng	8,000.0 ^a	2,528.0 ^b	1,525.3 ^c	1,042.7 ^d	328.0 ^e	256.0 ^e	0.6223
Green onion	2,276.0 ^{ab}	1,722.7 ^{ab}	1,517.3 ^b	2,429.3 ^{ab}	1,802.7 ^{ab}	2,988.7 ^a	0.2976
Mushroom	6,604.0 ^a	3,664.0 ^{bc}	3,954.7 ^{bc}	3,216.0 ^c	5,184.0 ^{ab}	4,341.3 ^{bc}	0.0861
Onion	590.0 ^b	621.3 ^b	578.7 ^b	722.7 ^{ab}	872.0 ^a	861.3 ^a	0.7909
Red pepper	1,133.3 ^{ab}	1,648.0 ^a	936.0 ^b	1,698.7 ^a	1,082.7 ^{ab}	532.7 ^b	0.2979

¹⁾Means in the same row with different superscripts are significantly different(p<0.05).

Table 3. Viscosity changes in electron beam-irradiated samples with different doses

(Unit: cP)

Sample	Irradiation dose (kGy)						R ²
	0	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0	
Cabbage	98.7 ^{b1)}	138.7 ^{ab}	125.3 ^b	168.0 ^{ab}	218.7 ^a	173.3 ^{ab}	0.5830
Carrot	821.3 ^{ab}	600.0 ^b	640.0 ^b	786.7 ^b	896.0 ^{ab}	1,402.7 ^a	0.6479
Chunggyungchae	24.0 ^b	56.0 ^a	56.0 ^a	45.3 ^a	50.7 ^a	50.7 ^a	0.1933
Garlic	56.0 ^a	66.7 ^a	53.3 ^a	61.3 ^a	58.7 ^a	77.3 ^a	0.4117
Ginger	8,000.0 ^a	6,705.3 ^b	3,666.7 ^c	1,896.0 ^{de}	2,136.0 ^d	722.7 ^c	0.8631
Ginseng	8,000.0 ^a	2,930.7 ^b	2,186.7 ^c	1,776.0 ^{cd}	1,266.7 ^d	1,056.0 ^d	0.6059
Green onion	2,276.0 ^b	3,882.7 ^a	4,362.7 ^a	2,501.3 ^b	2,482.7 ^b	1,386.7 ^b	0.3151
Mushroom	6,604.0 ^a	2,360.0 ^c	4,077.3 ^b	3,776.0 ^b	3,477.3 ^{bc}	4,141.3 ^b	0.0912
Onion	590.0 ^{ab}	862.7 ^a	562.7 ^{ab}	264.0 ^b	227.3 ^b	242.7 ^b	0.6219
Red pepper	1,133.3 ^b	1,989.3 ^a	1,888.0 ^a	1,973.3 ^a	592.0 ^c	581.3 ^c	0.3307

¹⁾Means in the same row with different superscripts are significantly different(p<0.05).

Specific parameter의 변화

방사선 조사식품의 검지법은 비조사 대조구가 없는 상태에서 미지 시료의 조사 여부 확인이 가능한 방법이어야 한다. 따라서 본 연구에서는 상기에서 얻은 각 시료의 전분 함량과 점도값을 이용하여 방사선 조사선원에 따라 specific parameter를 구한 결과 양배추, 당근, 청경채, 마늘, 파, 고추 등의 비조사 시료는 0.04~6.43 범위의 specific parameter를 보이면서 조사선량의 증가에 따라 일정한 경향을 보여 주지 못하였다($R^2=0.0036\sim0.5186$). 또한 버섯의 경우에는 36.24의 높은 값을 보였으나 조사선량의 준성이 낮았다($R^2=0.0861$). 그러나 생강과 백삼의 경우에는 비조사구의 specific parameter가 13.31과 13.93으로서 감마선과 전자선을 2.5 kGy 이상 조사시켰을 때 specific parameter는 거의 비례적으로 감소되는 경향을 보여 주면서 선량의준성이 높게 나타났다(Fig. 1, 2). 즉, 감마선과 전자선 조사에 따라 생강 시료의 specific parameter는 $R^2=0.9270\sim0.8631$, 백삼 시료의 specific parameter는 $R^2=0.6221\sim0.6057$ 로써 비교적 높은 유의성을 나타내었다. 특히 백삼의 경우에는 감마선이나 전자선이 조사되었을 때 specific parameter의 감소는 비조사 대조구 13.93인데 비하여 2.5 kGy 조사구는 4.40~5.10로 급격한 감소를 보여 비조사구와 조사구간의 threshold value(specific parameter)를 이용한 방사선 조사 여부의 확인이 가능할

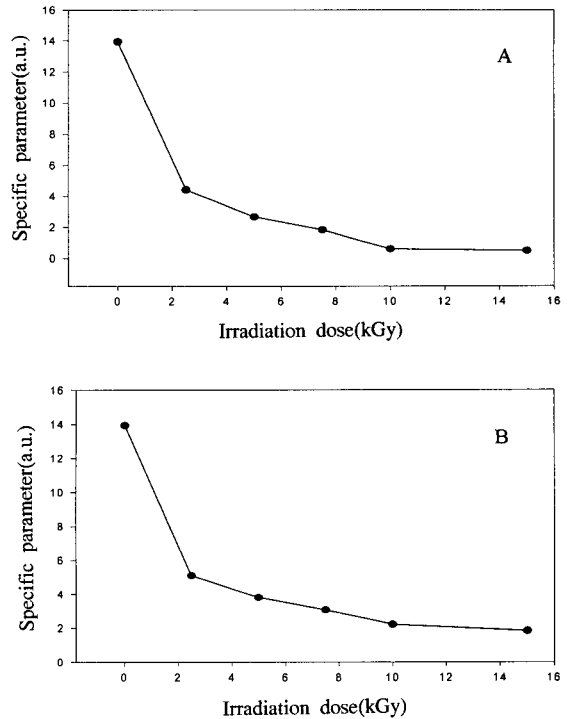


Fig. 2. Changes in specific parameters of irradiated ginseng by measuring viscosity. A: gamma-irradiation, B: electron beam-irradiation.

것으로 기대된다.

Hayashi 등(10)은 방사선 조사된 pepper의 점도변화를 측정하면서 specific parameter를 적용한 결과 점도측정기의 종류, 전단율, 측정온도 등의 영향을 배제할 수 있었다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 확인된 백삼 및 생강시료에 대한 specific parameter의 측정은 이들 식품의 조사 여부 검지에 적용이 가능한 index로 기대되며, 이는 미지시료에 대한 조사 여부 검지시험에 직접 활용할 계획이다.

요 약

방사선 조사된 건조채소류, 인삼, 향신료 등을 대상으로 시료의 전분 함량과 점도를 측정함으로써 방사선 조사 여부 확인방법을 연구하였다. 대상 시료 10종의 전분함량은 15.64~60.86% 범위로 전분함량과 점도의 크기는 비례하지 않았다. 양배추, 당근, 청경채, 마늘, 버섯, 파, 고춧가루 등은 감마선 조사선량과 점도의 변화간에 유의성을 보이지 않았으나 건생강($R^2=0.9271$), 백삼($R^2=0.6223$) 및 건양파($R^2=0.7909$)는 유의적인 관계를 나타내었다. 따라서 방사선 조사선량의 증가에 따라 점도가 비례적으로 감소하는 생강과 인삼을 대상으로 조사 여부 판정을 위한 specific parameter를 설정하였다. 생강과 인삼 시료에 대한 비조사구의 specific parameter는 13.31과 13.93이었

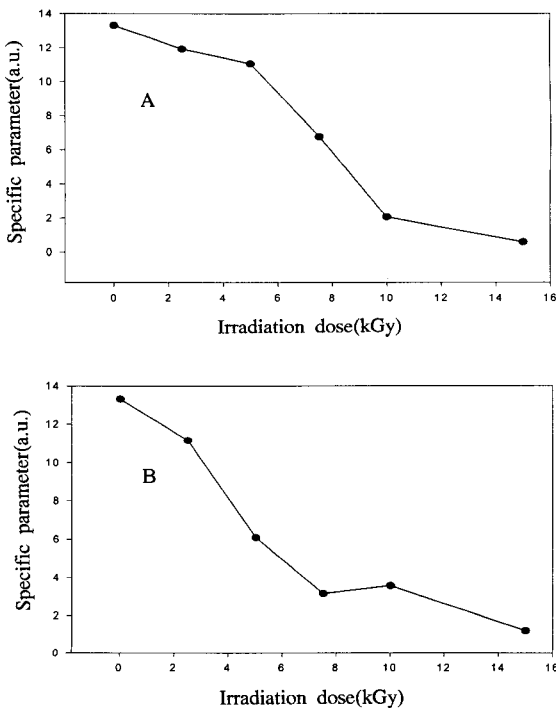


Fig. 1. Changes in specific parameters of irradiated ginger by measuring viscosity. A: gamma-irradiation, B: electron beam-irradiation.

고, 감마선과 전자선 조사 시료(2.5 kGy, 최저 실용선량)의 specific parameter는 생강이 11.92와 11.15, 인삼이 4.40과 5.10으로 나타났다. 이상의 결과에서 볼 때 생강, 인삼 등 전분질 식품은 방사선 조사선원에 관계없이 specific parameter의 변화가 유의적임이 확인되어 미지시료의 방사선 조사 여부 검지에 활용가능성이 인정되었다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호: 981-0609-045-2)의 일부 결과이며 지원에 감사 드립니다.

문헌

1. WHO: Wholesomeness of irradiated food (report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee). Technical Report Series-659, pp.7-34(1981)
2. Codex Alimentarius Commission: Codex general standard for irradiated foods and recommended international code of practice for the operation of radiation facilities used for the treatment of foods. CAC/VOL. XV, FAO, Rome, pp.1-13(1984)
3. IAEA: 'Clearance of item by country' in food and environmental protection newsletter supplement 1, pp.1-17 (1998)
4. Loaharanu, P.: Historical developments on food irradiation. Presented at Control of Foodborne illness: Radiation and Other Non-thermal Treatments, sponsored by the National Center for Food Safety and Technology and the Institute of Food Technologists in cooperation with the International Consultative Group on Food Irradiation. Rosemont, Ill., May 13-15(1996)
5. Crawford, L. M. and Ruff, E. H.: A review of the safety of cold pasteurization through irradiation. *Food Control*, **7**, 87-97(1996)
6. The Ministry of Health and Welfare in Korea: *Food standard code*. Seoul, p.100(1997)
7. Kwon, J. H., Chung, H. W., Byun, M. W. and Kang, I. J.: Thermoluminescence detection of Korean traditional foods exposed to gamma and electron-beam. *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 151-156(1998)
8. Kang, I. J., Byun, M. W., Yook, H. S., Bae, C. H., Lee, H. S., Kwon, J. H. and Chung, C. K.: Production of modified starches by gamma irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 425-430(1999)
9. Kobayashi, T. and Tabuchi, T.: A method employing a tribasic sodium phosphate buffered reagent for estimating semimicro quantities of reducing sugars. *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **28**, 171-174(1954)
10. Hayashi, T., Todoriki, S., Okadome, H. and Kohyama, K.: Conditions of viscosity measurement for detecting irradiated peppers. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 665-669(1996)
11. SAS: *User's guide version 6*. 4th ed. SAS institute Inc., Cary, NC, Vol. 1, pp.209-243(1994)
12. Heide, L., Nurnberger, E. and Bogl, K. W.: Investigations on the detection of irradiated food by measuring the viscosity of suspended spices and dried vegetables. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 613-619(1990)
13. Farkas, J., Koncz, A. and Sharif, M. M.: Identification of irradiated dry ingredients on the basis of starch damage. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 324-328(1990)
14. Farkas, J., Sharif, M. M. and Koncz, A.: Detection of some irradiated spices on the basis of radiation induced damage of starch. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 621-627(1990)
15. Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K.: Irradiation effects on pepper starch viscosity. *J. Food Sci.*, **59**, 118-120(1994)
16. Hayashi, T. and Todoriki, S.: Detection of irradiated peppers by viscosity measurement at extremely high pH. *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 101-104(1996)

(1999년 4월 29일 접수)