

방사선 조사된 검은후추가루의 Amylograph Characteristics의 변화에 따른 검지 가능성

이상덕 · 오만진* · 양재승

한국원자력연구소 조사식품검지실, *충남대학교 식품공학과

Detection Capability by Change of Amylograph Characteristics of Irradiated Black Pepper

Sang-Duk Yi, Man-Jin Oh* and Jae-Seung Yang

Detection Lab. of Irradiated Food, Korea Atomic Energy Research Institute
*Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

A study was carried out to establish a detection method for irradiated black pepper using amylograph characteristics. The maximum viscosity, viscosity at 93°C, viscosity after 15 min at 93°C, viscosity at 45°C, viscosity after 30 min at 45°C, and viscosity after 60 min at 45°C decreased with increasing irradiation doses, but initial pasting temperatures, maximum viscosity temperatures, breakdown, setback, and consistency did not show great changes. The high correlation coefficients ($R^2>0.97$) were shown between irradiation doses and amylograph characteristics except for breakdown ($R^2>0.75$), setback ($R^2>0.88$) and consistency ($R^2>0.31$). These results suggest that detection of irradiated black pepper is possible using amylograph characteristics.

Key words : black Pepper, gamma irradiation, detection, Amylograph characteristics

서 론

검은후추가루는 원료 자체가 곰팡이, 효모, 박테리아, 해충 등에 오염되기 쉽기 때문에 위생화의 수단으로서 방사선 조사가 이루어지는 주된 품목 중의 하나이다^(1,2). 향신료 중에서 가장 이용이 많은 검은후추가루의 위생화에 대한 요구가 증가됨에 따라 이전에는 ethylene oxide나 propylene oxide와 같은 화학약품을 이용한 훈증처리가 이용되어 왔다. 이와 같은 방법은 검은후추가루의 휘발성 향기성분의 양을 감소시키고 인체에 유해한 독성물질을 형성할 수 있으며, 또한 공기와 반응하여 화염이나 폭발의 위험성이 있기 때문에 현재는 이용되지 않고 있다^(2,3). 그러나 건조 향신료에 대한 방사선 조사기술은 인체에 무해하며, 제품의 품질에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있기 때문에 많은 연구자들에 의해서 가장 적합한 위생화 기술로서 인식되고 있다⁽⁶⁾. 그러므로 검은후추가루와 같은 건조 향신료의 국제교역의 활성화나 저장기간의 연장을 위하여 미생물학적 위생화의 수단으

로서 방사선조사는 그 이용이 증대 될 것으로 생각되며⁽⁴⁾, 1995년 기준으로 26개국에서 이 기술을 검은후추가루의 위생화에 허용하고 있다⁽⁵⁾. 현재 많은 건강 관련 학자나 소비자 단체들은 증가하는 방사선 조사기술의 필요성에 발맞추어 정확한 방사선 조사선량을 확인 할 수 있는 검지기술을 요구하고 있으며 조사식품에 대한 간단하면서도 효과적인 검지기술은 조사식품의 국제교역을 통제하거나, 소비자들에게 조사식품과 비조사식품의 선택의 기회를 부여하기 위하여 또는 과도한 조사나 중복조사를 방지하기 위한 수단으로써 그 필요성이 확대되고 있다⁽⁷⁾. 최근 조사식품의 검지기술 연구는 물리적, 생물학적, 화학적 방법 등으로 세분화되어 연구되고 있다^(8,9). 이 중에서도 검은후추가루의 검지기술은 물리적 검지기술분야의 thermoluminescence(TL)와 점도측정법에 의해서만 연구되어져 왔다⁽¹⁰⁻¹⁷⁾. 전분은 방사선 조사에 의하여 생성된 free radical에 의하여 결합이 붕괴되고, 결과적으로 점도의 감소를 가져오는 특성을 가지고 있기 때문에⁽¹⁸⁻²⁶⁾ 비교적 많은 양의 전분을 함유하고 있는 검은후추가루에 대한 검지기술로서 점도계에 의한 점도측정법이 제안 되어왔고 또한 많은 연구가 이루어진 상태이다^(2,10-17).

따라서 본 연구는 검은후추가루의 검지를 위해 점도측정에 의한 검지분야에서 이전에 시도되지 않은 amylograph를 이용하여 방사선 조사된 검은후추가루의 amylograph characteristics의 변화를 조사하고, 변화된 amylograph characteristics

Corresponding author : Jae-Seung Yang, Detection Laboratory of Irradiated Food, Korea Atomic Energy Research Institute Taejon 305-353, Korea
Tel : 82-42-868-8064
Fax : 82-42-868-8064
E-mail : jsyang@nanum.kaeri.re.kr

에 의해서 검은후추가루의 검지가 가능한지를 알아보았다.

의 control의 값,"으로 하였다.

재료 및 방법

재료 및 방사선 조사

실험에 사용된 검은후추가루는 말레이시아 산을 동방무역(충북, 음성)으로 부터 구입하였으며, 수분함량과 건조된 시료의 전분함량은 각각 13.15±0.50%와 0.46 g±0.01 g/g이었다. 시료는 100 g 단위로 polyethylene bag으로 포장하였으며, 한국원자력연구소의 Co-60 감마선 조사시설(AECL, Canada)을 이용하여 분당 160 Gy의 선량률로 실온(15±1°C)에서 1, 2.5, 5, 7.5, 10 kGy의 총흡수선량을 갖도록 하였다. 이때 흡수선량확인용 ceric-cerous dosimeter를 사용하였고 총 흡수선량 오차는 ±0.2 kGy였다.

수분 및 전분의 정량

수분함량은 AOAC법⁽²⁷⁾, 전분함량은 glucose oxidase와 peroxidase의 효소반응을 이용한 Hayashi 등⁽²⁸⁾의 방법을 이용하여 정량하였다.

Amylograph의 측정

Brabender visco-amylgraph(Brabender Co Ltd., Germany) 측정은 Medcalf와 Gilles⁽³⁰⁾의 방법을 약간 변형하여 측정하였다. 검은후추가루 88 g에 증류수 450 mL를 가한 후에 homogenizer(Nihonseiki Kaisha Co Ltd., Japan)를 이용하여 10,000 rpm에서 2분 동안 균질화 하였다. 균질화된 시료는 Brabender visco-amylgraph를 이용하여 amylograph characteristics를 측정하였다. 이때의 측정조건은 45°C에서 분당 3°C씩 93°C까지 일정하게 승온하였고 93°C에서 15분 동안 유지시킨 후에 45°C까지 분당 3°C씩 냉각시킨 다음 45°C에서 60분 동안 유지시켰다. Amylogram characteristics 육 등⁽²⁹⁾의 방법에 따라 구하였다.

Parameter 값의 설정

측정된 값들을 표준화하기 위한 parameter A, B, C는 다음과 같이 설정하였다. "즉, parameter A = 각각의 조사선량의 amylograph characteristics/시료의 수분함량, parameter B = 각각의 조사선량의 parameter A/시료 1g의 전분함량, parameter C = 각각의 조사선량의 parameter B/parameter B

통계분석

모든 실험은 3회 반복되었으며 통계분석은 SPSS(Statistical Package for Social Science, version 7.5)를 이용하여 Duncan의 다중검정으로 통계적 유의성을 검정하였다(p<0.05).

결과 및 고찰

방사선 조사된 검은후추가루의 amylograph characteristics의 변화

방사선 조사된 검은후추가루의 조사선량에 따른 amylograph characteristics의 변화는 Table 1과 Fig. 1과 같다. 방사선 조사된 검은후추가루의 initial pasting temperatures는 69.2±0.3°C와 71.5±0.8°C 사이였고, maximum viscosity temperatures는 88.7±0.3°C와 90.8±0.8°C 범위에 포함되었으며 조사선량의 증가에 따른 온도의 변화는 관찰되지 않았으며 통계적인 유의성도 관찰되지 않았다. Maximum viscosity(P), 93°C viscosity, 93°C에서 15분 후의 viscosity(H), 45°C viscosity(C), 45°C에서 30분 후의 viscosity, 45°C에서 60분 후의 viscosity 측정치는 비조사 대조구에서 각각 936.7±15.3, 846.7±15.3, 620.0±43.6, 556.7±15.3, 710.0±26.5, 및 760.0±26.5 BU를 나타내었으나, 10 kGy 조사된 시험구에서는 263.3±15.3, 200.0±10.0, 155.0±5.0, 106.7±5.8, 163.3±12.6, 및 190.0±13.2 BU로 조사선량이 증가할수록 amylograph characteristics들의 수치가 감소하는 경향을 보여주었다(p<0.05). 그러나 breakdown(P-H), setback(C-P), 그리고 consistency(C-H)는 조사선량의 증가에 따른 명확한 차이가 관찰되지 않았다.

따라서 이상의 결과로 볼 때 검은후추가루의 방사선 조사여부의 판단이 amylograph characteristics에 의해서 가능할 것으로 생각되며, 이중에서도 가장 먼저 데이터를 얻을 수 있는 maximum viscosity가 가장 간편한 검지 지표임을 알 수 있었다. 방사선 조사에 따른 점도감소는 많은 연구자들에 의하여 보고되어져 왔다. Sabularse 등⁽²⁵⁾은 방사선 조사된 현미의 peak viscosity, setback value, final viscosity, consistency 등이 감소하였다고 하였다. 다른 연구자들⁽²⁰⁻²⁶⁾은 방사선 조사에 의해 전분 내에 생성된 free radical에 의해서 전분분자간의 uncoiling과 같은 분자구조의 변화나 전분 분자간의 수소결합의 절단을 유도하여 결과적으로 전분분자간의 붕괴되고 전

Table 1. Brabender Visco/amylograph characteristics of unirradiated and irradiated black pepper

Irradiation dose (kGy)	Amylograph characteristics										
	Initial pasting temp. (°C)	Maximum viscosity temp. (°C)	Maximum viscosity (P), (BU)	viscosity at 93°C (BU)	Viscosity after 15 min at 93°C (H), (BU)	viscosity at 45°C (C), (BU)	Viscosity after 30 min at 45°C (BU)	Viscosity after 60 min at 45°C (BU)	Breakdown (P-H), (BU)	Setback (C-P), (BU)	Consistency (C-H), (BU)
0	69.5±0.8 ^{ab}	88.7±0.3 ^a	936.7±15.3 ^a	846.7±15.3 ^a	620.0±43.6 ^a	556.7±15.3 ^a	710.0±26.5 ^a	760.0±26.5 ^a	316.7±30.6 ^a	-383.3±5.8 ^a	-66.7±25.2 ^{ab}
1	71.5±0.8 ^b	90.2±1.4 ^{ab}	820.0±55.7 ^b	780.0±20.0 ^b	536.7±20.8 ^b	486.7±11.5 ^b	630.0±17.3 ^b	663.3±15.3 ^b	283.3±66.6 ^a	-333.3±58.6 ^a	-50.0±10.0 ^{ab}
2.5	69.3±0.6 ^a	90.8±0.8 ^b	563.3±20.8 ^c	518.3±29.3 ^c	400.0±43.6 ^c	338.3±50.6 ^c	466.7±66.6 ^c	506.7±57.7 ^c	163.3±23.1 ^b	-225.0±30.4 ^b	-61.7±7.6 ^{ab}
5	70.7±1.4 ^{ab}	89.5±0.9 ^{ab}	460.0±20 ^d	363.3±15.3 ^d	301.7±10.4 ^d	233.3±12.6 ^d	333.3±12.6 ^d	376.7±15.3 ^d	158.3±20.2 ^b	-213.3±18.9 ^b	-68.3±2.9 ^b
7.5	70.0±1.73 ^{ab}	89.7±1.3 ^{ab}	370.0±26.5 ^c	293.3±20.8 ^c	226.7±15.3 ^c	170.0±10.0 ^e	250.0±20 ^e	278.3±12.6 ^e	143.3±15.3 ^b	-155.0±28.8 ^c	-43.3±7.6 ^a
10	69.2±0.3 ^a	88.7±0.3 ^a	263.3±15.3 ^f	200.0±10.0 ^f	155.0±5.0 ^f	106.7±5.8 ^f	163.3±12.6 ^f	190.0±13.2 ^f	136.7±35.5 ^b	-156.7±11.5 ^c	-48.3±10.4 ^{ab}

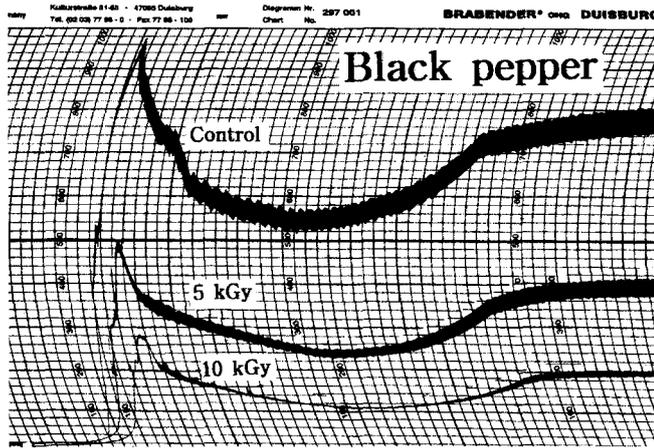


Fig. 1. Amylograms of unirradiated black pepper (Control) and irradiated black pepper at 5 and 10 kGy

분 레올로지의 변화를 초래하게 되어 점도의 감소를 일으키는 것으로 설명하고 있다. 일반적으로 검은후추가루에도 많은 양의 전분이 함유되어 있으므로⁽²⁾ 방사선조사에 따른 점도감소의 원인도 상기⁽²⁰⁻²⁶⁾의 설명과 유사 할 것으로 생각된다.

Parameter값과 회귀식과 회귀계수

Amylograph characteristics에 의해서 유도된 parameter 값들은 Table 2와 같다. parameter 값들은 점도값과 같이 조사선량에 따라 감소하는 경향을 보여 주었다. 표준화된 parameter 값들은 점도값 자체보다도 방사선 조사여부를 판단하는데 있어서 보다 정확한 검지수단으로 생각된다. 점도측정에 의한 조사유무 확인은 조사되지 않은 시료의 높은 점도값을 대조구로 하여 방사선 조사시에 발생하는 점도의 감소현상으로

조사유무를 판단하므로 대조구의 점도값 이나 방사선 조사된 시험구의 점도값이 변화된다면 조사유무 판단 시 혼선이 생길 수 있다. 이러한 대조구나 방사선 조사된 시험구의 점도값은 실험자의 실험기술이나 실험법의 정확한 적용 그리고 실험실마다 실험장비의 통일성 여부에 따라 점도값 자체가 상이할 수가 있다. 그러나 한 실험자에 의해서 같은 시료에 대하여 동일한 장비와 실험법이 준수된다면 parameter 값 자체는 변하지 않은 검지 값이 될 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서 제시한 parameters A, B, C 값은 검은후추가루의 검지에 있어서 점도값 자체보다도 더 중요한 검지 수단이 될 것이다.

Amylograph characteristics에 의해서 유도된 회귀식과 회귀계수는 Fig. 1과 같다. Breakdown(P-H)이 0.75, setback(C-P)이 0.88, consistency(C-H)가 0.31의 R²값을 보인 것을 제외하고는 모든 amylograph characteristics 의 R²값은 0.97 이상의 높은 상관성을 보여 주었다.

요 약

Amylograph를 이용하여 방사선 조사된 검은후추가루의 amylograph characteristics의 변화를 검사와, 변화된 amylograph characteristics에 의해서 검은후추가루의 검지가 가능한지를 알아보기 위하여 본 실험은 수행되었다. Initial pasting temperatures, maximum viscosity temperatures는 조사선량의 증가에 따른 유의적인 변화가 관찰되지 않았다. Maximum viscosity(P), 93°C viscosity, 93°C에서 15분 후의 viscosity (H), 45°C viscosity(C), 45°C에서 30분 후의 viscosity, 45°C에서 60분 후의 viscosity는 조사선량이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었으며, p<0.05의 수준에서 통계적인 유의성이

Table 2. Parameter values originated from Brabender visco/amylograph characteristics of irradiated black pepper

Amylograph characteristics	Parameter	Irradiation dose (kGy)					
		0 ¹⁾	1	2.5	5	7.5	10
Maximum viscosity	PA ²⁾	71.23	62.35	42.83	34.98	28.13	20.02
	PB ³⁾	154.85	135.54	93.11	76.04	61.15	43.52
	PC ⁴⁾	1.0000	0.8752	0.6012	0.4910	0.3948	0.2810
viscosity at 93°C	PA	64.39	59.32	39.41	27.63	22.30	15.21
	PB	139.98	128.96	85.67	60.07	48.48	33.07
	PC	1.0000	0.9212	0.6120	0.4291	0.3463	0.2362
Viscosity after 15 min at 93°C	PA	47.15	40.81	30.42	22.94	17.23	11.79
	PB	102.50	88.72	66.13	49.87	37.46	25.63
	PC	1.0000	0.8655	0.6451	0.4865	0.3654	0.2500
viscosity at 45°C	PA	42.33	37.01	25.73	17.74	12.93	8.11
	PB	92.02	80.46	55.93	38.57	28.11	17.63
	PC	1.0000	0.8743	0.6078	0.4191	0.3054	0.1915
Viscosity after 30 min at 45°C	PA	53.99	47.91	35.49	25.35	19.01	12.42
	PB	117.37	104.15	77.15	55.11	41.33	27.00
	PC	1.0000	0.8873	0.6573	0.4695	0.3521	0.2300
Viscosity after 60 min at 45°C	PA	57.79	50.44	38.53	28.65	21.16	14.45
	PB	125.63	109.65	83.76	62.28	46.00	31.41
	PC	1.0000	0.8728	0.6667	0.4957	0.3661	0.2500

¹⁾Unirradiated sample ²⁾Parameter A ³⁾Parameter B ⁴⁾Parameter C

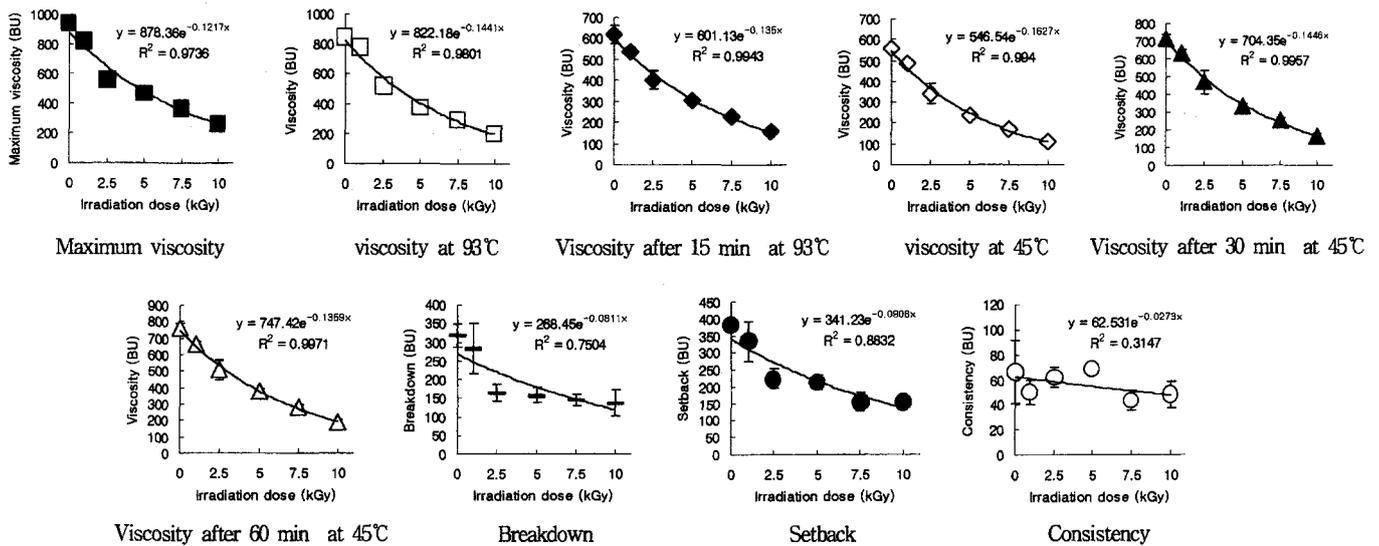


Fig. 2. Regression curves and correlation between irradiation dose and Brabender visco/amylograph characteristics of irradiated and unirradiated black pepper

관찰되었다. 그러나 breakdown(P-H), setback(C-P), 그리고 consistency(C-H)는 조사선량의 증가에 따른 명확한 차이가 관찰되지 않았다. breakdown(P-H)이 0.75, setback(C-P)이 0.88, consistency(C-H)가 0.31의 R^2 값을 보인 것을 제외하고는 모든 amylograph characteristics의 R^2 값은 0.97 이상의 높은 상관성을 보여 주었다. 따라서 amylograph characteristics에 의해서 검은후추가루의 방사선 조사여부 확인이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 주관하는 원자력 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

문헌

- Schreiber, G.A., Leffke, A., Mager, M., Helle, N. and Bögl, K.W. Viscosity of alkaline suspensions of ground black and white pepper samples: An indication or an identification of high dose radiation treatment? *Radiat. Phys. Chem.* 44: 467-472 (1994)
- Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K. Irradiation effects on pepper starch viscosity. *J. Food Sci.* 59: 118-120 (1994)
- de Alwis, H.M.G. and Grandison, A.S. Viscometry as a detection method for electron beam irradiation of black pepper. *Food Control* 3: 205-208 (1992)
- Barabasy, S., Sharif, M., Farkas, J., Felfldi, J., Koncz, Á., Formanek, Z. and kaffka, K. Attempts to elaborate detection methods for some irradiated food an dry ingredients. pp. 185-201. In: *Detection Methods for Irradiated Foods* McMurray, C. H., Stewart, E. M., Gray, R. and Pearce, J. (eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
- Diehl, J.F. Safety of irradiated foods. pp. 339-352. Marcel Dekker, Inc., New York. (1995)
- WHO: Wholesomeness of Irradiated Food Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Export Committee, Technical Report Series, 659 (1981)
- 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)
- Yang, J.S. General survey of detection methods for irradiation foods. *J. Korean Nuclear Society* 29: 500-507 (1997)
- Rahman, R., Haque, A.K.M.M. and Sumar, S. Chemical and biological methods for the identification of irradiated foodstuffs. *Nutr. & Food Sci.* 2: 4-11 (1995)
- Heide, L. and Bogl, K.W. Detection methods for irradiated food-luminescence and viscosity measurements. *Int. J. Radiat. Biol.* 57: 201-219 (1990)
- Bögl, K.W. Identification of irradiated foods-methods, development and concepts. *Appl. Radiat. Isot.* 40: 1203-1210 (1989)
- 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)
- Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K. Applicability of viscosity measuring method to the detection of irradiated spices. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 40: 456-460 (1993)
- Hayashi, T., Todoriki, S. and Kohyama, K. Applicability of viscosity measurement to the detection of irradiated peppers. pp. 215-225. In: *Detection Methods for Irradiated Foods*. McMurray, C. H., Stewart, E. M., Gray, R. and Pearce, J. (eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
- Hayashi, T. Collaborative study of viscosity measurement of black and white peppers. pp. 229-237. In: *Detection Methods for Irradiated Foods*. McMurray, C. H., Stewart, E. M., Gray, R. and Pearce, J. (eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1996)
- Heide, L., Nurnberger, E. and Bögl, K.W. Investigations on the detection of irradiated food measuring the viscosity of suspended spices and dried vegetables. *Radiat. Phys. Chem.* 36: 613-619 (1990)
- Sharif, M.M. and Farkas, J. Analytical studies into radiation-induced starch damage in black and white pepers. *Radiat. Phys. Chem.* 42: 383-386 (1993)
- Koksel, H., Celik, S. and Tuncer, T. Effects of gamma irradiation on durum wheats and spaghetti quality. *Cereal Chem.* 73: 506-509 (1996)
- Stephen A.M. Food polysaccharides and their applications. pp. 67-97. Marcel Dekker, Inc., New York (1995)
- Komiya, T., Yamada, T., Kawakishi, S. and Nara, S. Effect of linseed oil on the physico-chemical properties of potato and corn starches during gamma-irradiation. *J. Jap. Soc. Starch Sci.* 29: 1-6 (1982)
- Bhatty, R.S. and Macgregor, A.W. Gamma irradiation of hullless

- barley: effect on grain composition, β -glucans and starch. *Cereal Chem.* 68: 463-469 (1988)
22. 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)
23. MacArthur, L.A. and D'Appolonia, B.L. Gamma radiation of wheat. II. Effects of low-dosage radiations on starch properties, *Cereal Chem.* 61: 321-326 (1984)
24. Roushdi, M., Harras, A., El-meligi, A. and Bassim, M. Effect of high doses of gamma rays on corn grains. *Stärke* 35: 15-21 (1983)
25. Sabularse, V.C., Liuzzo, J.A., Rao, R.M. and Grodner, R.M. Physicochemical characteristics of brown rice as influenced by gamma irradiation. *J. Food Sci.* 57: 143-145 (1992)
26. Sokhey, A.S. and Hanna, M.A. Properties of irradiated starches. *Food Structure* 12: 397-410 (1993)
27. A.O.A.C. *Official Methods of Analysis*, 16th ed, cha. 32, pp. 1-1. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1995)
28. Hayashi, T. and Kawashima, K. The effect of gamma irradiation on the sucrose content in sweet potato roots and potato tubers. *Agric. Biol. Chem.* 46: 1475-1479 (1982)
29. Yook, C., Pek, U.H. and Park, K.H. Gelatinization behaviours and gel properties of hydroxypropylated corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 317-324 (1991)
30. Medcalf, D.G. and Gilles, K.A. Effect of a lyotropic ion series on the pasting characteristics of wheat and corn starches. *Die Stärke* 4: 101-105 (1966)

(2000년 12월 22일 접수)