

감마선 이용 한방약재의 위생화와 유효성분 추출 증대 및 환경공해 없는 공업용 변성전분 생산기술 개발



변 명 우

한국원자력연구소 책임연구원
방사선식품공학기술개발연구과제책임자

1. 서 론

새로운 식품/제약 가공, 저장 및 위생화 방법으로 알려진 감마선 조사기술은 이용대상 산물에 대한 생장억제, 속도조정, 저장수명 연장, 살충, 살균 및 건조식품의 물성개선 등에 효과가 탁월하다는 것이 인정되고 있으며, 국제기구(FAO/IAEA/WHO, FDA 등)와 선진 여러나라에서 그 건전성과 경제성이 공인되어 현재 38개국에서 40여 식품군 (200여 품목)이 각국 보건 당국에 의해 허가되어 실용화 되고 있다. 또한 국내에서도 상업적 식품조사시설이 준공 (1987년)되어 현재 가동 중에 있고, 보건복지부의 건전성 허가 ('87, '88, '91, '95)로 일부 식품들이 감마선처리되고 있다. 본 연구는 안전성과 경제성, 실용성이 국제적으로 공인된 감마선 조사기술을 이용하여 한방약재의 위생화와 유효성분 추출 증대법 및 환경공해 없는 공업용 변성전분 생산기술 개발연구를 수행하여 식품 및 제약산업에서 방사선 조사기술의 이용기반 확대와 이들 산업의 문제핵심분야의 대체기술 개발을

위해 수행되었다.

먼저 한방약재의 위생화와 유효성분 추출 증대법 개발에서 식품제약 가공원료로 사용되고 있는 국내 유통 한방약재는 주로 수입품에 의존하는 실정으로 이들 수입 한방약재는 국내의 법적 세균오염기준치 초과 및 중금속 과다검출, 위생화를 위한 화학약품처리 등 국민보건 차원에서 사회적 문제로 대두되고 있으며, 또한 원료자체의 저장·유통중 오염유기체의 생육에 의한 품질열화로 식품/제약 가공원료로 사용하기 위해 추출된 엑스분은 낮은 미생물학적 품질안전성으로 가공공정상에 많은 문제를 야기시킨다. 따라서 식품의 위생화와 물성개선의 수단으로 이용되는 감마선 조사기법을 이용하여 이들 한방약재에 오염된 유기체의 위생적 구제는 물론, 오염 유기체 구제선량에서의 이들 유효성분의 추출을 증대시키고 최종가공제품의 안전생산을 위해 본 연구가 수행되었다.

또한 감마선을 이용한 환경공해없는 공업용 변성전분 생산기술은 전분(옥수수, 찹옥수수, 타피오카, 감자, 고구마, 사과, 소맥 등)에

산화보조제 첨가와 방사선처리를 병행하여 점도 안정성이 우수하며 제지 및 섬유용 사이징제로 사용될 수 있는 변성전분을 제조하는 방법으로, 한국원자력연구소 방사선식품공학기술 개발연구팀의 주도하에 삼양그룹 삼양제넥스연구소와의 산업적 실용화를 위한 산·연협동연구로 수행되었다.

현재 제지나 섬유의 사이징용으로 사용하고 있는 산화전분의 제법은 원료 전분에 물을 가하여 전분유액 상태로 한 다음 알칼리를 첨가하여 전분유액의 pH를 상승시킨 후 차아염소산소다를 가하여 산화반응이 일어나게 한다. 일정시간이 경과하면 염산용액을 가하여 전분유액의 pH를 중성으로 한 다음 원심탈수하여 전분을 회수한 후 건조하여 제품으로 한다. 한편 산처리전분도 마찬가지로 원료전분유액에 염산이나 황산 등을 첨가하여 반응시킨 후 중화, 탈수, 건조하여 제품으로 한다. 이들 산업용 변성전분은 제조방법이 쉽고 비교적 가격이 저렴하며 품질이 우수한 관계로 예로부터 제지나 섬유공업에서 널리 사용되고 있다.

그러나 이러한 습관공정에 의한 변성전분 제조시에는 대량의 폐수가 발생하며, 이 폐수를 처리하기 위해 거액의 시설투자가 소요되고 있다. 최근들어 환경오염에 대한 규제가 강화되고 있으며, 더우기 폐수 종량제가 실시되면 폐수처리설비 및 운영비 등의 부담으로 인해 제지나 섬유용 등 산업용 변성전분의 원활한 생산과 공급이 어렵게될 뿐만 아니라 제품가격 상승의 주 요인이 된다. 따라서 폐수나 기타 환경오염물질을 발생시키지 않으면서 변성전분을 제조하는 방법이 현재 세계 여러 연구기관에서 가장 중점적인 목표가 되고 있다.

따라서 본 기술은 방사선의 특징인 강력한 에너지와 투과력을 이용한 것으로 방사선이 전분 고분자에 조사되면 고분자쇄의 절단 및

절단된 분자쇄끼리의 축중합 등이 일어나는 사실에 착안하여 수행되었다.

2. 연구결과

가. 감마선 이용 한방약재의 위생화 및 유효성분 추출 증대법

(1) 한방약재의 오염유기체 구제

한방약재의 초기 미생물오염도는 호기성전세균이 모든 시료에서 10^2 - 10^5 CFU/g 범위, 효모 및 곰팡이가 10^2 - 10^4 CFU/g 범위, 대장균군이 10^2 - 10^3 CFU/g 범위로 오염되어 있었고, 오염된 호기성전세균의 대부분은 토양으로부터 유기된 *Bacillus*속으로 가열처리나 화학약품처리에 감수성이 큰 세균들로서 가공제품 제조시 미생물학적 품질안전성에 많은 문제를 야기시킬 수 있다. 감마선조사에 의한 이들 오염미생물의 살균효과를 보면 5~10kGy 선량조사로서 모든 미생물을 검출한계 이하로 사멸시킬 수 있었고, 감마선조사된 이들 한방약재는 실온에서 1년 저장후에도 모든 미생물의 생육은 전혀 없었다. 따라서 이들 한방약재에 대한 감마선조사는 저장유통중 오염유기체의 생육에 의한 품질열화의 방지와 최종가공제품의 미생물학적 품질안전성을 가져올 수 있고, 또한 식품위생상 크게 문제시되는 화학약품처리의 대체방법으로 활용될 수 있다.

(2) 한방약재의 유효성분 추출을 증대

비조사 및 감마선조사 (10kGy : 오염유기체의 완전 구제선량)된 각 시료를 $95 \pm 1^\circ\text{C}$ 수조에서 2시간동안 증류수로 유효성분을 추출한 결과는 표 1과 같다. 부자, 삼능, 황기비조사군에 비해 약 30% 정도의 추출을 증대효과를 보였고, 초오, 당귀, 삼칠근, 백봉령, 황금이 약 20% 정도, 작약 등 8종이 약 5-10% 정도 추출을 증대효과를 나타내었다. 비조

사 및 10kGy 조사된 각 시료의 70% 에탄올 추출물에 있어서는 물추출에서 높은 수율을 보인 삼능, 당귀, 황금, 작약, 천궁, 봉출이 약 10-15% 정도, 선학초, 은행잎, 울금, 홍삼세미, 건지황, 마황이 약 5-10% 정도의 추출을 증대를 나타내었다. 10kGy 조사된 각 시료의 유효성분 총 수율(물추출물+70% 에탄올 추출물)에 있어서 비조사군에 비해 10% 이상 추출율이 증가된 시료가 삼능, 부자, 초오, 당귀, 황기, 봉출, 삼칠근, 작약, 황금, 천궁이며, 5% 정도 추출율이 증가된 것이 선학초, 홍삼

세미, 현삼, 백봉령, 건지황, 백출 등으로 총 21종의 시료에서 16종이 5~10% 정도 유효성분 추출을 증대효과를 나타내었다. 이러한 결과는 방사선조사가 건조식품의 물성을 개선시키는 작용 즉, 고선량조사로 원료중의 배당체를 개열시켜 가용성 물질의 추출을 촉진시켰기 때문이다. 따라서, 천연생리활성물질에 10kGy 범위의 감마선조사는 이들의 추출율을 증대시킬 뿐만 아니라 추출시간 단축효과와 원료자체의 저장·유통중 오염유기체의 생육에 의한 품질열화를 방지할 수 있으며,

표 1. 비조사 및 감마선 조사된 한방약재의 유효성분 추출을 비교

한 국 명	유효성분 추출율 (%, w/w 건물량)	
	비조사	10kGy 조사
Acontium carmichaeli debeaux	8.6(100)	12.8(149)
Aconitum jaluense Komarov	23.4(100)	28.3(121)
Agrimonia pilosa ledebour japonica Nakai	19.8(100)	21.2(107)
Alisma plantago Linne vor. parviflorum Torr	30.3(100)	32.0(106)
Angelica gigas Nakal	43.0(100)	49.9(116)
Astragalus membronaceus Bunge	28.4(100)	36.1(127)
Atractylodes japonica(Koidz) Kitag	52.4(100)	55.9(107)
Curcuma Iedoaria Roscoe	7.7(100)	8.8(114)
Curcuma longa Linne	10.9(100)	11.3(104)
Ephedra sinica Stapf	13.7(100)	14.0(103)
Ganoderma lucidum	4.6(100)	4.6(100)
Gingko biloda Linne	29.5(100)	29.0(98)
Gynura japonica Makino	22.2(100)	26.7(121)
Ligusticum jeholense Kitag	36.9(100)	40.5(110)
Paeonia japonica Miyabe	19.7(100)	22.4(114)
Panax ginseng C.A. Meyer	32.9(100)	34.4(104)
Poria cocos Walf	1.0(100)	1.2(120)
Rehmannia glutinosa	28.2(100)	28.4(101)
Scirpus maritimus Linne	9.5(100)	12.6(133)
Scrophularia oldhami	64.4(100)	71.1(111)
Scutellaria baikalensis George	43.9(100)	51.5(117)

또한 식품/제약산업에서 위생상 크게 문제시 되는 화학약품처리의 대체방법으로서도 활용 될 것이다.

(3) 감마선조사 생약재의 생리효능 시험
 감마선조사 (10kGy) 및 비조사 한방약재 의 물 추출물 및 70% 에탄올 추출물과 물 추출물과 70% 에탄올 추출물을 1:1(v/v)으 로 혼합한 추출물들의 linoleic acid methyl

ester 기질에 대한 과산화물 생성억제효과를 조사한 결과는 Table 2와 같다. 선학초, 당귀, 울금, 백출, 마황, 천궁, 작약, 황금 등이 높은 항산화력을 보였고, 한방약재의 위생화를 위 해 적용된 10kGy 감마선조사된 시료는 비조 사 대조시료와 항산화력에서 아무런 차이를 나타내지 않았다.

표 2. 비조사 및 감마선 조사된 한방약재의 생리효능중 항산화 효과의 비교

학 명	한국명	항산화 지수 ¹⁾					
		물 추출물		70% 에탄올 추출물		혼합 추출물 ²⁾	
		비조사	10kGy조사	비조사	10kGy조사	비조사	10kGy조사
Control	대조군	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>Aconitum jaluense</i> Komarov	초 오	1.73	1.87	2.87	2.80	2.34	2.33
<i>Agrimonia pilosa leadebour Japonica</i> Nakai	선학초	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Alisma plantago Linne vorparuiflorum</i> Torr	택 사	1.33	1.20	2.17	2.16	1.72	1.75
<i>Angelica gigas</i> Nakai	당 귀	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge	황 기	1.06	1.01	1.66	1.75	1.14	1.14
<i>Atrocyloides japonica (koidz)</i> Kitag	백 출	2.53	2.49	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Curcuma Iedoaria</i> Roscoe	봉 출	1.10	1.08	2.17	2.13	1.69	1.69
<i>Curcuma longa</i> Linne	울 금	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Ephedra sinica</i> Stapf	마 황	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Gynura Japonica</i> Makino	삼철근	0.63	0.69	1.00	1.02	0.84	0.95
<i>Ligusticurn jeholense</i> Kitog	천 궁	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Paeonia Japonica</i> Miyabe	작 약	2.31	2.32	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20
<i>Panax ginseng</i> C. A. Meyer	홍삼세미	0.82	0.79	1.31	1.30	1.15	1.15
<i>Scirpus maritimus</i> Linne	삼 능	1.63	1.65	2.40	2.35	2.13	2.15
<i>Scrophularia oldhami</i>	현 삼	1.24	1.27	2.94	2.90	2.24	2.27
<i>Scutellaria baikalensis</i> George	황 금	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20	>3.20

¹⁾항산화지수 : 한방약재 추출물이 포함되어 있는 linoleic acid methyl ester의 산화유도기간/한방약재 추출 물이 포함되지 않은 대조군 linoleic acid methyl ester의 산화유도기간. ²⁾혼합추출물 : 70% 에탄올 추출물+ 물 추출물(1:1, v/v).

항산화 물질의 가장 특징적인 역할은 oxidative free radicals와 반응하는 것으로서 전자 공여능 작용은 활성 radical에 전자를 공여하 여 식품 중의 지질산화억제나 인체내에서 노

화를 억제하는 작용의 척도로도 이용된다. 따 라서 본 시험에서 환원성 물질의 분석시약으 로 안전한 free radical인 α , α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH)를 이용하여 감마선조

사 및 비조사 한방약재 추출물의 전자공여능을 조사한 결과는 표 3과 같다. 모든 시료에서 DPPH에 의한 흡광도의 감소현상이 반응 5분 이내에 강하게 일어났으며, 전자공여능의 크기를 보면 황금, 선학초, 작약, 마황, 당귀가 물 추출물과 에탄올 추출물 모두에서 높았다. 일반적으로는 에탄올 추출물이 물 추출물 보다 다소 컸으며 특히 울금과 천궁의 경우에는 물 추출물보다 에탄올 추출물에서 매우 높은 전자공여능을 보였고, 황금의 경우에는 이와 반대로 물 추출물이 에탄올 추출물에 비해 5배이상 높게 나타났다. 이는 앞의 지질에 대한 과산화물 생성억제 효과에서 보여준 결과와 거의 일치함을 알 수 있었고 감마선조사(10kGy)와 비조사시료의 추출물간의 전자공여능은 아무런 차이를 보이지 않았다.

발암물질인 N-nitroso화합물의 전구체의 하나인 아질산염은 미량이지만은 하나 야채, 곡류를 비롯한 각종 농산물에 널리 함유되어 있고, 육제품이나 기타 식품의 보존과 발색 안전성을 위해 식품첨가물로도 사용된다. 식품의 안전성 측면에서 nitrosoamines는 식품성분간의 상호반응으로 식품내에서 뿐만 아니라 nitroso화 반응이 인체의 위내 pH조건(산성조건)과 유사하며, 위내에서도 쉽게 생성될 수 있다. 감마선 조사 및 비조사 한방약재 추출물의 아질산염 제거능을 조사한 결과는 표 4와 같다. 일반적으로 아질산염 제거능은 pH 1.2에서가 pH4.2에서 보다 높게 나타났으며, 황금 시료추출물을 제외하고는 물 추출물 보다 에탄올 추출물이 더높은 아질산염 제거능을 보였다. 특히 아질산염의 제거능이 높았던

표 3. 비조사 및 감마선 조사된 한방약재의 생리효능중 전자공여능력의 비교

학 명	한국명	수 소 공 여 능 (%)					
		비조사군			10kGy 조사		
		0.5분	5분	10분	0.5분	5분	10분
<i>Aconitum jaluense</i> Komarov	초오	20.4±2.8	62.2±7.9	73.4±8.8	21.3±3.0	59.7±9.0	70.9±7.9
<i>Agrimonia pilosa leadebour Japonica</i> Nakai	선학초	1341.6±91.3	2556.0±86.1	2818.0±87.3	1499.2±77.3	2604.8±53.9	2786.8±89.3
<i>Alisma plantago Linne vor parviflorum</i> Torr	택사	26.2±1.8	52.8±3.5	61.5±3.7	26.0±1.3	57.7±2.8	60.9±3.2
<i>Angelica gigas</i> Nakai	당귀	147.5±7.3	420.0±19.2	540.2±21.3	148.8±6.3	450.3±23.1	529.2±29.4
<i>Astragalus membronaceus</i> Bunge	황기	7.9±0.6	29.5±1.2	38.3±2.3	7.6±0.5	28.4±1.4	38.8±2.1
<i>Atroctylodes japonica (koidz)</i> Kitag	백출	65.6±7.3	129.7±11.5	149.6±18.3	70.6±5.2	136.7±12.3	155.0±17.4
<i>Curcuma Iedoaria</i> Roscoe	봉출	8.2±1.0	26.0±1.3	33.1±1.7	8.2±0.7	26.5±1.5	33.9±1.6
<i>Curcuma longa</i> Linne	울금	20.0±2.0	52.3±3.8	59.2±4.1	18.4±1.9	49.1±4.0	58.8±4.3
<i>Ephedra sinica</i> Stapf	마황	259.6±11.6	587.4±21.4	713.6±23.5	255.4±10.5	601.0±24.5	730.2±19.7
<i>Gynura Japonica</i> Makino	삼칠근	10.3±1.7	26.3±2.3	28.7±2.0	10.4±1.5	26.9±2.1	28.4±2.2
<i>Ligusticum jeholense</i> Kitog	천궁	63.4±9.9	205.9±21.0	267.0±19.7	71.8±8.7	224.1±19.5	278.2±21.3
<i>Paeonia Japonica</i> Miyabe	작약	726.8±21.3	1483.6±37.1	1553.6±51.3	690.8±23.1	1433.0±35.4	1501.3±59.6
<i>Panax ginseng</i> C.A.Meyer	홍삼세미	15.1±1.7	48.3±2.8	61.6±3.5	14.7±1.3	50.4±3.0	63.0±3.7
<i>Scirpus maritimus</i> Linne	삼능	10.1±0.2	36.5±0.2	47.5±0.5	10.5±0.3	36.4±0.1	47.1±0.4
<i>Scrophularia oldhami</i>	현삼	21.7±0.5	31.3±0.7	31.7±0.3	22.8±0.1	32.4±0.3	32.8±0.2
<i>Scutellaria baikalensis</i> George	황금	4047.0±73.3	5898.0±99.2	6522.0±87.3	4287.0±63.1	6038.0±73.5	6644.0±90.2

시료는 선학초, 마황, 삼칠근, 작약, 황금 등이며 홍삼, 천궁, 울금, 당귀도 높은 제거능을 보였고, 감마선조사와 비조사 한방약재 추출

물간에는 아질산염 제거능의 차이를 보이지 않았다.

표 4. 비조사 및 감마선 조사된 한방약재의 생리효능중 아질산염 소거능력의 비교

학 명	한국명	아질산염 소거능(%)			
		pH 1.2		pH 4.2	
		비조사군	10kGy	비조사군	10kGy
<i>Aconitum jaluense</i> Komarov	초오	17.6±0.9	18.1±0.7	11.2±0.6	11.8±0.6
<i>Agrimonia pilosa leadebour Japonica</i> Nakai	선학초	74.9±2.0	73.8±2.7	23.1±1.5	22.7±1.7
<i>Alisma plantago Linne vor paruiflorum</i> Torr	택사	19.7±0.6	20.1±0.5	13.0±0.3	13.4±0.4
<i>Angelica gigas</i> Nakai	당귀	35.5±0.2	35.6±0.4	15.2±0.3	14.9±0.2
<i>Astragalus membronaceus</i> Bunge	황기	27.3±0.7	28.0±0.3	15.0±0.5	15.8±0.2
<i>Atroctylodes japonica (koidz)</i> Kitag	백출	26.4±1.3	27.2±0.9	17.2±0.7	18.5±0.3
<i>Curcuma Iedoaria</i> Roscoe	봉출	17.8±0.3	18.2±0.4	11.0±0.2	9.5±0.4
<i>Curcuma longa</i> Linne	울금	29.8±1.7	28.0±2.0	17.2±1.1	16.6±0.9
<i>Ephedra sinica</i> Stapf	마황	45.7±2.1	43.8±2.6	12.9±1.1	13.8±1.4
<i>Gynura Japonica</i> Makino	삼칠근	52.5±0.1	52.1±0.3	10.8±0.4	10.3±0.5
<i>Ligusticum jeholense</i> Kitog	천궁	35.9±1.8	37.0±2.1	18.9±1.0	19.5±0.8
<i>Paeonia Japonica</i> Miyabe	작약	43.2±0.2	43.2±0.1	11.1±1.0	12.6±0.3
<i>Panax ginseng</i> C.A.Meyer	홍삼세미	45.4±2.3	46.9±0.7	15.8±1.1	16.6±0.9
<i>Scirpus maritimus</i> Linne	삼능	15.9±0.3	15.6±0.2	10.8±0.1	10.5±0.3
<i>Scrophularia oldhami</i>	현삼	28.9±0.7	28.6±0.4	17.2±0.5	16.7±0.7
<i>Scutellaria baikalensis</i> George	황금	91.3±1.2	91.7±0.9	32.6±0.2	30.8±0.3

감마선조사 및 비조사 한방약재 추출물의 면역체계와 관련된 항보체활성을 조사한 결과는 표 5와 같다. 물 추출물에서 50% 이상의 항보체 활성을 보인 시료가 선학초, 마황, 봉출이고 에탄올 추출물에서는 작약이었다. 일반적으로 현삼, 작약, 천궁, 초오를 제외하고는 물 추출물이 에탄올추출물 보다 다소 높은 항보체활성을 보였다. 또한 생약재의 오염미생물 사멸을 위해 감마선조사된(10kGy) 시료는 미조사시료와 항보체활성에 아무런 차이를 보이지 않았다.

이상의 결과로 볼때 10kGy범위의 감마선

조사는 한방약재 원료의 오염유기체의 완전 사멸로 저장유통중 품질열화를 방지할 수 있으며, 식품위생상 크게 문제시 되는 화학약품 처리의 대체방법으로 활용될 것이고, 특히 살균선량(10kGy)의 감마선조사는 한방약재 원료로 부터 유효성분의 추출율을 5~20% 정도 증대시킬 뿐만 아니라 추출시간의 단축효과도 확인되었다. 또한 살균 및 유효성분의 추출율이 증대된 조사선량에서 한방약재의 생리효능(항산화력, 항보체능력, 아질산염 소거능, 전자공여능 등) 효과는 비조사군과 전혀 차이를 보이지 않았다.

표 5. 비조사 및 감마선조사된 한방약재의 생리효능중 항보체활성의 비교

학 명	한국명	TCH ₅₀ (%)의 저해효과			
		물추출물		70% 에탄올 추출물	
		비조사군	10kGy	비조사군	10kGy
<i>Aconitum jaluense</i> Komarov	초오	7	8	39	40
<i>Agrimonia pilosa leadebour Japonica</i> Nakai	선학초	56	55	35	36
<i>Alisma plantago Linne vor paruiiflorum</i> Torr	택사	35	36	40	42
<i>Angelica gigas</i> Nakai	당귀	37	37	16	20
<i>Astragalus membronaceus</i> Bunge	황기	35	34	40	39
<i>Atroctylodes japonica (koidz)</i> Kitag	백출	32	31	22	23
<i>Curcuma Iedoaria</i> Roscoe	봉출	55	56	23	21
<i>Curcuma longa</i> Linne	울금	20	21	8	10
<i>Ephedra sinica</i> Stapf	마황	56	56	36	38
<i>Gynura Japonica</i> Makino	삼칠근	26	25	30	31
<i>Ligusticum jeholense</i> Kitog	천궁	13	15	44	43
<i>Paeonia Japonica</i> Miyabe	작약	29	30	56	56
<i>Panax ginseng</i> C.A.Meyer	홍삼새미	38	39	34	32
<i>Scirpus maritimus</i> Linne	삼능	30	30	30	29
<i>Scrophularia oldhami</i>	현삼	13	15	40	41
<i>Scutellaria baikalensis</i> George	황금	28	29	30	32

3. 옥수수 전분추출 공정개선 및 환경 공해없는 공업용 변성전분의 생산기술

가. 옥수수 오염미생물 및 구제전분추출 공정개선

본 기술은 전분 추출용으로 사용되는 옥수수를 현행 상법으로 포장한 후 감마선을 0.5~10kGy 범위로 조사하여 실온에 보관하면서 오염미생물 구제 및 전분추출 공정개선 실험을 실시하였다.

옥수수 저장중 손실과 가장 관계가 깊은 곰팡이류의 오염이 옥수수 1g당 백만마리 이상으로 높은 혼입을 보였다. 그러나, 2.5kGy 조사로서 오염 곰팡이의 수를 1/2이상으로 감소시킬 수 있었고, 5kGy 이상의 조사로서는 완전사멸시킬 수 있어서, 저장중 곰팡이

생육에 따른 10~20% 이상의 원료 옥수수의 손실과 독소생성에 따른 식품위생상의 문제점 및 전분추출 후의 품질저하 등 여러가지 야기되는 문제점을 해결할 수 있다.

옥수수의 전분추출에서 필수공정은 아황산용액에서의 장시간 침지과정으로, 기존 산업체에서 이용되고 있는 방법은 옥수수 침지액인 아황산용액의 농도가 0.8~1.2% 정도로 고농도이며, 50~60°C 고온에서 40~50시간의 장시간 침지공정을 거쳐 전분을 추출한다. 감마선 조사선량에 따른 옥수수의 수분흡수 속도는 감마선 조사선량에 비례하여 증가되어 50°C 침지시 5~10kGy의 감마선조사 옥수수는 비조사 옥수수에 비하여 침지시간을 1/3정도 단축시킬 수 있었고, 옥수수 침지액인 아황산용액의 농도와 감마선 조사선량에

따른 옥수수의 수화속도를 보면 감마선 조사군은 비조사군에 비해 수분흡수 속도가 빨라짐을 알수있고, 기존 산업체에서 이용되는 1.0% 아황산용액에서의 옥수수 침지시 수화속도는 본 연구에서 이용된 0.2%아황산용액에

서의 수화속도와 유의적인 차이가 없거나 오히려 더 낮은 수화속도를 나타내었다. 또한 감마선 조사후 6개월 실온에서 저장한 후에도 수분흡수속도에 있어서 감마선 조사효과는 조사직후와 동일하였다. <표 6>

표 6. 비조사 및 감마선조사된 옥수수의 수분흡수속도 비교

조사선량 (kGy)	저장기간 (개월)	수분흡수속도 상수(g H ₂ O/hr ^{1/2})			
		40°C		50°C	
		1.0%-SO ₂	0.2%-SO ₂	1.0%-SO ₂	0.2%-SO ₂
0	0	0.1401	0.1448	0.1780	0.1869
	6	0.1451	0.1490	0.1801	0.1872
2.5	0	0.1443	0.1501	0.1862	0.1957
	6	0.1495	0.1554	0.1892	0.1976
5	0	0.1476	0.1560	0.1976	0.2033
	6	0.1512	0.1597	0.2003	0.2098
7.5	0	0.1523	0.1611	0.2090	0.2128
	6	0.1580	0.1667	0.2131	0.2170
10	0	0.1611	0.1663	0.2172	0.2191
	6	0.1643	0.1705	0.2205	0.2214

표 7은 감마선 조사선량과 침지용액인 아황산용액의 농도에 따른 옥수수전분 추출을 나타낸 것이다. 2kGy 선량 이상의 감마선 조사된 옥수수는 비조사된 옥수수에 비해 전분의 수율이 10~30% 이상의 증대효과를 보였고, 특히 2kGy 조사군에서는 38%의 높은 전분수율 증대를 나타내었다. 침지용액의 아황산 농도에 따른 영향은 기존 산업체에서

이용되는 1% 농도용액에서의 전분 수율이나 본 실험에서 이용된 0.2% 농도용액에서 2kGy 이상의 조사된 옥수수에서는 유의적인 차이는 없었고, 단지 저선량 조사군인 0.5kGy와 1kGy 조사된 옥수수에서는 고농도의 아황산용액에 침지한 것이 약간의 증가를 보였을 뿐이다.

이러한 결과는 감마선조사에 의해 옥수수

표 7. 비조사 및 감마선 조사된 옥수수의 전분추출 수율

침지액의 SO ₂ 농도	전분수율 (g/2kg corn)	조사선량(kGy)							
		0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0
0.2%	전분수율(g)	544	563	589	748	632	663	670	693
	상대수율(%)	100	103	108	138	116	122	123	127
1.0%	Starch yield(g)	551	574	603	716	643	672	687	699
	Relative yield(%)	100	104	109	130	117	122	125	127

자체의 살균·살충으로 저장안전성 뿐만 아니라 전분 추출시간 단축 및 환경기준물질인 아황산농도의 감소에 큰 효과가 있었으며, 전분 수율도 크게 증대시킬 수 있어 상업적으로 크게 활용되리라 기대된다.

나. 감마선조사에 의한 공업용 변성전분 생산기술

(1) 방사선 단독처리시 제조된 변성전분의 점도 안정성

표 8은 건조전분(수분함량 13%)에 방사선 단독처리시 전분의 점도 안정성을 실험한 결과로서, 20kGy 조사선량 정도만으로도 점도 저하 효과가 상당하며, 기존의 산처리 전분과

같이 단순히 낮은 점도만을 요구하는 용도로는 즉시 사용이 가능하다.

또한 방사선 조사선량을 증가 시킬수록 점도는 계속 낮아지나 삼양제넥스 산화전분(3009)과 같이 호화 후 방치시간 경과에 따른 점도변화가 적어야 제지 및 섬유용으로 사용 적합하다.

삼양제넥스 산화전분(3020)과 50kGy 감마선 조사전분을 비교해 보면 초기 점도는 50kGy 감마선 조사전분이 오히려 낮으나 시간이 경과함에 따라 점도가 급격히 증가하고 있어 점도 안정성면에서 볼 때 방사선 단독 조사만으로는 물성 향상이 불가능하다는 것을 알 수 있다.

표 8. 기존의 변성전분과 방사선 조사로 제조된 변성전분의 점도 안정성 비교

(단위 : Cps)

호화후 방치시간 (시간)	시 료				
	삼양제넥스 산화전분 3009	삼양제넥스 산화전분 3009	건전분 10kGy 방사선 조사	건전분 30kGy 방사선 조사	건전분 50kGy 방사선 조사
	0	88	810	9740	1290
1	91	1150	1000000)	13000	1220
2	93	1230	—	28700	2660
3	96	1250	—	30500	5600
4	96	1360	—	35600	6100
5	98	1540	—	40250	13000
6	102	1780	—	48100	15500

(2) 방사선 조사와 산화조제와의 병용처리로 점도안전성이 우수한 변성전분의 생산기술

위에서 언급한 바와 같이 방사선 조사 단독으로도 점도저하가 일어나나 점도가 불안정하여 (호화후 시간 경과에 따라 전분호화액의 점도상승 속도가 빠름) 제지나 섬유의 사이징용으로 사용하기에는 물성이 부족하다. 따라서, 제지 및 섬유용으로 사용될 수 있게 점도 안정성을 더욱 향상시킬 목적으로 원료

전분에 산화보조제로서 무기 과산화제인 암모늄이나 소듐 혹은 포타슘 퍼셀레이트류, 칼슘 하이포크로라이트를 방사선처리전에 첨가한 후 조사를 하였다.

(가) 산화보조제 첨가 후 방사선조사시 반응 mechanism

전분을 방사선조사할 경우 점도는 낮아지나 점도 안정성은 산화전분과는 현저한 차이가 있어서 기존 산화전분 대체는 불가능하였다. 따라서 이 점도 안정성을 향상 시키기

위해서는 전분에 carboxyl이나 carbonyl기를 생성시켜 친수성을 높여 주어야 하는데 이런 관능기를 생성시킬 목적으로 산화보조제 개념을 도입하였다.

무기과산화제는 수분존재하에 금속이온과 peroxydisulfate로 해리되며 해리된 금속이온과는 다시 반응하지 않고 온도나 촉매 등에 의해 peroxydisulfate가 활성화되어 sulfate로 변환되는 과정에서 유리된 산소분자에 의해 산화작용을 한다. 예를 들어 ammonium persulfate의 경우는

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + (\text{S}_2\text{O}_8)^{2-}$ 으로 1차 해리가 되고,

$(\text{S}_2\text{O}_8)^{2-} + 2e \rightarrow 2(\text{SO})^{\cdot -}$ 로 되어 산화작용을 일으키며,

환원전위 $E=2.07$ 로서 상당히 강한 편이다. 이 반응은 고온(40°C 이상)에서 반응이 시작되며 온도를 높일수록 반응이 더 빠르고 강력하게 일어난다.

전분에 감마선을 조사할 경우 전분의 α -1.4나 1.6 결합이 절단되며 절단된 부분의 일부는 다시 축중합을 일으키는 등, 전분의 배소텍스트린화와 유사한 반응이 일어난다. 과량의 방사선을 조사할 경우 glucose ring이 파괴되어 $-\text{CO}$, COOH 등이 생성되기도 하나 전체적으로는 glucose chain의 절단이 우세하다. 전분에 무기과산화제를 첨가할 경우 일차로 감마선에 의해 전분의 chain이 절단되며 무기과산화제는 감마선에 의해 분해되어 peroxydisulfate 및 sulfate로 연속적으로 분해되면서 이것이 절단된 전분의 chain (특히 ketone기)에 영향을 미쳐 산화작용을 하게 되는 것으로 추정된다. Ammonium persulfate의 경우 산화작용에 의한 최종부산물물은 sulfate 이온이 되며 이것은 전분호액의 pH를 저하시키는 작용을 한다.

(나) 산화보조제 종류 및 첨가방법에 따른 감마선 조사시 점도 안정성

제지 및 섬유용으로 사용될수 있게 점도 안정성을 더욱 향상시킬 목적으로 원료 전분

에 산화보조제로서 무기 과산화제인 암모니움 퍼셀페이트와 소듐 퍼셀페이트를 방사선 처리전에 혼합방법(건식 혼합법, 습식 혼합법, 분무 혼합법)을 달리 하여 첨가한 후 감마선을 조사하고 점도 안정성 향상효과를 비교분석한 결과는 표 9와 같다.

Test-1 : 산화보조제의 건식 첨가법으로 전분에 암모니움 퍼셀페이트를 첨가한 후 잘 혼합하고 감마선을 10kGy 조사한 다음 호액을 제조하여 점도 안정성을 분석하였다.

Test-2 : 위 Test-1에서와 같은 산화보조제의 건식첨가법으로 실험-1의 암모니움 퍼셀페이트 대신 소듐 퍼셀페이트를 첨가하고 모든 조건은 같이 하였다.

Test-3 : 위 Test-1에서와 같은 산화보조제의 건식첨가법으로 실험-1의 암모니움 퍼셀페이트의 첨가량을 증가시키고 나머지 조건은 동일하게 실험하였다.

Test-4 : 위 Test-1과 같은 방법으로 하되 감마선 조사선량을 20kGy로 하였다.

Test-5 : 산화보조제의 침지식첨가법으로 전분을 유액으로 한 다음 암모니움 퍼셀페이트를 가하여 충분히 용해시킨 후 원심탈수기를 이용하여 탈수한다. 이것을 대류건조오븐에서 호화되지 않게 건조한 다음 감마선을 10kGy 조사한 후 점도 안정성을 분석하였다.

Test-6 : 위 Test-5에서와 같은 산화보조제의 침지식 첨가법으로 실험-5의 암모니움 퍼셀페이트 대신 소듐 퍼셀페이트를 첨가하고 모든 조건은 같이 하였다.

Test-7 : 위 Test-5에서와 같은 산화보조제의 침지식 첨가법으로 실험-5의 암모니움 퍼셀페이트 대신 포타슘 퍼셀페이트를 첨가하고 모든 조건은 같이 하였다.

Test-8 : 산화보조제의 분무 첨가법으로 암모니움 퍼셀페이트를 증류수 용해시킨후 건전분에 잘 분무하여 혼합한다. 이것을 대류건조 오븐에서 건조한 후에 감마선을 10kGy 조사한 다음 점도 안정성을 분석하였다.

Test-9 : 위 Test-8과 같은 산화보조제의 분

무 첨가법으로 Test-8의 암모니움 퍼설페이트 대신 소듐 퍼설페이트를 첨가하고 모든 조건은 같이 하였다.

표 9. 감마선 조사와 산화보존제 병용처리로 제조된 변성전분의 점도 안정성

(단위 : Cps)

호화후 방치시간(시간)	변성전분의 점도								
	Test-1	Test-2	Test-3	Test-4	Test-5	Test-6	Test-7	Test-8	Test-9
0	151	200	73	250	72	130	220	107	180
1	206	273	76	279	82	159	246	158	275
2	230	305	76	316	90	171	284	316	392
3	249	329	78	354	93	180	319	571	683
4	268	356	80	417	97	193	342	860	726
5	280	370	82	432	102	209	356	1030	1040
6	300	395	82	475	104	216	387	1350	1560

3. 결 론

한방약재류의 위생화 및 유효성분 추출을 증대법 개발연구에서는 한방약재에 5~10kGy 범위의 감마선 조사로 유효성분의 변화없이 살균·살충을 완벽하게 달성할 뿐만 아니라, 한방약재의 유효성분 추출율을 5~20% 이상 증대시키며, 추출시간도 기존방법에 비해 20~30% 이상 단축시킬 수 있는 기술개발이다. 본 기술은 약 300개 식품/제약 산업체가 이용할 수 있는 기술이며, 원료의 저장·유통중 오염유기체의 생육에 의한 품질저하 방지는 물론, 최종 식품 및 제약제품의 미생물학적 안전성을 가져올 수 있으며, 유효성분의 추출을 증대로 생산성을 제고시킬 수 있고, 또한 감마선 조사기법은 감마선 조사 후, 유해물질의 잔류나 생성 등의 문제점이 전혀 없는 물리적 처리방법이므로 식품 위생상 크게 문제시 되는 화학약품처리의 대체방안으로 사용될 수 있어 국민보건 향상에 크게 기여할 기술이다.

또한, 옥수수 전분추출 공정개선 및 환경공해없는 공업용 변성전분의 생산기술은 옥수수에 10kGy 범위의 감마선조사로 전분추출을 위한 침지시간 단축은 물론, 환경기준 물

질인 옥수수 침지액(아황산용액)의 농도도 크게 감소시킬 수 있었고, 옥수수 전분추출 수율에 있어서도 비조사군에 비해 높은 수율 증대효과를 가져왔다.

한편 제지, 섬유 및 식품공업 등에 널리 사용되고 있는 공업용 변성전분을 감마선을 이용하여 새롭게 생산하는 방법으로, 전분(옥수수, 찰옥수수, 타피오카, 감자, 사과, 고구마 등)에 산화보존제 첨가 및 감마선조사를 병행하여 점도 안정성이 우수하고 경제성이 높은 고점도에서 중점도, 저점도까지의 필요에 따라 요구되는 변성전분을 건식으로 제조하는 기술이다. 본 기술은 변성전분의 생산성 향상 및 생산비 절감효과와 특히, 환경공해(산업폐수) 없이 변성전분을 생산할 수 있어서 국내 전분공업에서 크게 이용될 것이다. 또한 전분원료인 옥수수에 감마선을 조사함으로써 오염유기체에 의한 손실을 방지하여 10-20% 정도의 간접증산 효과도 기대되며, 전분추출시간 단축에 따른 가공에너지 절감 및 환경규제물질인 아황산 농도를 감소시켜 작업자의 건강보호와 환경보존 차원에서도 크게 이바지할 수 있으며, 전분추출 수율 증대에 따른 수입절감 효과도 크게 기대된다.