

GOVP1200204328

(19번)

664.54

L 293 7

최 종
연구보고서

고춧가루 제조·유통 중 위해인자의 분석 및
관리기준 설정 연구

Hazard Analysis and Determination of Critical Control
Point in Red-Pepper Powder Processing

연구기관
안 동 대 학 교

농 립 부



제 출 문

농림부장관 귀하

본 보고서를 “고춧가루 제조·유통 중 위해인자의 분석 및 관리기준 설정 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 11월 10일

주관연구기관명 : 안동대학교

총괄연구책임자 : 정 구 민

세부과제책임자 : 이 종 화

세부과제책임자 : 이 미 경

연 구 원 : 이 서 연

요 약 문

I. 제 목

고춧가루 제조·유통 중 위해인자의 분석 및 관리기준 설정 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

고춧가루는 우리 식생활에 가장 많이 사용되는 조미 양념으로서, 김치, 고추장은 물론 각종 양념 및 가공식품에 널리 이용되고 있다. 그러나 고춧가루는 수확, 건조, 저장, 분쇄의 과정을 거치면서 협잡물, 철분, 잔류농약, 미생물 등 많은 오염물질에 노출되어 있다. 따라서 고춧가루의 안전성 확보를 위해서는 원료 고추에서부터 고춧가루 최종제품에 이르기까지 위해성 감소를 위한 과학적이고 체계적인 연구가 절실히 요청된다.

본 연구에서는 농산물의 안전성 확보를 위한 일환으로 고춧가루 중 위해인자를 분석하고 위해평가를 실시하여 고춧가루의 제조·유통 과정 중 위해요소를 중점적으로 관리할 수 있는 기준을 마련하는 것을 목표로 하여 고춧가루 중 잔류농약, 중금속, 미생물의 오염실태를 파악하고 고춧가루 가공공정에서 농약, 중금속, 미생물의 감소효과를 구명하는 동시에 경감기술을 개발하고자 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 유통되고 있는 고춧가루의 오염도 분석 및 문제 제조공정 구명

- 가. 고춧가루 중 위해 대상 농약성분의 파악 및 규제 현황
- 나. 유통 고춧가루(시장산 및 공장산 고춧가루)의 잔류농약, 중금속 및 미생물의 오염도 분석
- 다. 고춧가루 제조 공정 중 오염 유발 공정단계의 구명

2. 위해성 감소를 위한 기술개발 및 위해요소 중점관리 기준 설정

- 가. 주요 공정단계에서 농약 잔류량의 경감기술개발
- 나. 고춧가루 가공에서의 농약성분의 감소계수 도출 및 중요관리점 선정
- 다. 중금속의 경감을 위한 경감기술의 개발
- 라. 미생물의 경감을 위한 경감기술의 개발
- 마. 가공공장에서 실용 가능한 중점관리기준의 제시 및 Codex 기준의 검토

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 고춧가루 제조 시 잔류농약의 제거 및 위해요소 중점 관리기준 설정

- 가. 유통 고춧가루 제품 47개 시료에 대해 14종의 농약성분을 분석한 결과, 5개 성분이 57%의 수준으로 검출되었으며 기준치를 초과하는 성분도 있는 것으로 나타나 고춧가루에 대한 위해관리의 필요성을 입증해주었다.
- 나. 고춧가루 가공공정의 단위조작 후 잔류농약 함량을 분석한 결과, 생 홍고추의 세척단계와 연이은 건조단계에서 가장 많은 양의 농약이 감소되는 것으로 나타났다.
- 다. 시험된 세척방법중 물을 사용하여 5분 동안 진탕세척하는 것이 농약의 제거에 가장 효과적이었으며, 건조 시 자외선등이 설치된 열풍건조기에서 열풍건조와 자외선조사를 병행 실시하는 것이 가장 효과적이었다.
- 라. 생 홍고추로부터 고춧가루 제품으로의 가공 시 조사된 농약의 감소계수는

0.125에서부터 0.422까지로 추정되었다.

- 마. 고춧가루 가공공장에서 관리하여야 할 위생적 중요관리점으로는 고추원료의 구입단계로서 생 홍고추 또는 건고추에 대한 농약의 잔류검사데이터가 요구되어야 한다.
- 바. 고춧가루 가공공장에서 수확한 생 홍고추부터 위생관리를 할 경우 조사된 8개 농약성분에 대해 농약의 허용한계치는 0.2에서부터 2.0 mg/kg으로 제안하였다.
- 사. 규제당국에서 고춧가루 제품에 대해 설정할 수 있는 기준치로는 0.1에서부터 2.0 mg/kg 까지로 제안하였다. 이러한 기준치는 더 면밀히 검토된 후에 Codex 기준치로 제안할 수 있다.

2. 고춧가루 제조시 중금속의 오염도 분석 및 위해요소 중점관리 기준 설정

- 가. 조사한 중금속 중 철분이 제일 많이 함유되어(40% 이상) 있었으며, 그 다음으로는 망간, 알루미늄, 아연, 구리 순 이었고 크롬과 카드뮴의 함량은 적었다.
- 나. 시장산 고춧가루의 중금속 함량은 지역에 따라, 그리고 개별 시료에 따라 큰 차이를 보여 철분함량은 김치용이 39.2 - 187.2 ppm(평균 76.5 ppm), 고추장용이 51.7 - 191.0 ppm(평균 90.9 ppm)의 분포를 나타냈다.
- 다. 공장산 고춧가루도 중금속 함량이 시료에 따라 차이를 보여 철분함량은 김치용이 46.3 - 112.3 ppm(평균 68.0 ppm), 고추장용이 38.9 - 88.9 ppm(평균 66.6 ppm)의 분포를 나타냈다.
- 라. 제조 공정 중에서는 분쇄에 의해 중금속 함량이 크게 증가하는 것으로 나타났다으며, 철분함량은 철분제거장치에 의해 효과적으로 감소되지 않음을 알 수 있었다.
- 마. 롤러 밀로 고추를 분쇄할 때 투입되는 건고추의 수분함량을 높이면 고춧

- 가루의 중금속의 함량을 낮출 수 있었다.
- 바. 롤러 밀을 많이 통과할수록 중금속의 함량이 증가하였으며, 주물 롤과 스텐레스 스틸 롤 사이에 차이는 없었다.
 - 사. 커팅 밀로 고추를 분쇄하면 중금속의 함량이 증가하지 않았다. 다만, 조분쇄시 종자가 그대로 노출되어 보이는 것이 문제점이었다. 그러나 고춧가루를 물반죽하면 롤러 밀로 분쇄한 것과 차이가 없었다.
 - 아. 따라서 보통고춧가루(김치용 혹은 조미용) 제조 시에는 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하고, 고운 고춧가루(고추장용)를 제조 시에는 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하거나 커팅 밀만의 사용을 권장한다.
 - 자. 앞에서 제안한 경감방법을 수용할 때 공장산 고춧가루 제품 중 철분의 함량 기준은 50 ppm 이하로 제안한다.

3. 고춧가루 제조시 미생물의 위해분석 및 위해요소 중점관리 기준 설정

- 가. 공장산 고춧가루는 시장산에 비해 미생물 오염도가 약 1/10-1/20 이상 낮게 나타났으며, 고운 고춧가루(고추장용)의 경우가 보통 고춧가루(김치용)보다 미생물 수가 많은 경향을 보였다.
- 나. 유통 고춧가루 시료에서 포도상구균, 살모넬라 등 병원성 미생물 검출되지 않았으나 거의 모든 시료에서 대장균이 검출되었다.
- 다. 공정 중의 증기세척 및 열풍 처리에 의한 가온 조건과 자외선 살균처리 등은 미생물 경감에 효과가 없는 것으로 나타났다.
- 라. 고춧가루 제조 공정이 진행되는 동안 특히 분쇄 과정을 거치는 동안 미생물 오염도가 증가하는 것으로 나타나, 공정 중에 잔류되어 있는 고춧가루의 청결 문제가 가장 중요한 것으로 판단된다.
- 마. 홍고추를 0.5 - 1 ppm의 농도의 오존수에서 1분 1-2회 정도 세척함으로써 log 1단위 (90%) 이상의 살균 효과를 나타냈다.

- 바. 수확고추의 건조 시 65℃ - 70℃ 열풍건조 및 자외선조사 병행 시 대장균군의 경우 <10의 수치를 나타내었다.
- 사. 공정의 라인 및 가공 기계에 자외선 등을 설치 및 최종 제품의 수분함량을 조절하기 위한 열풍건조 시 자외선살균을 병행하면 대장균군의 1/10 수준의 감소가 가능하다.
- 아. 공장의 위해요소 관리 기준으로는 건고추 원료 및 최종제품에 대장균군은 ' <10(g당 10마리 이하)' 로, 포도상구균 및 살모넬라는 '음성' 으로 제한한다.

SUMMARY

I. Project Title

Hazard Analysis and Determination of Critical Control Point in Red-Pepper Powder Processing

II. Objectives and Significance

Red-pepper powder is the most popular seasonings in Korea for making Kimchi, Gochujang and as raw materials for various processed food. However, it contains several hazardous materials such as pesticides, heavy metals and microorganisms contaminated from growing to red-pepper powder processing. Therefore it is necessary to study on hazard analysis in fresh red pepper and red-pepper powder in order to determine of critical control point and secure food safety.

This study aimed to find out the residual pesticides, heavy metals, and microbial contamination in red-pepper powder, to investigate reduction effects of those hazard for unit operations during the manufacturing process, and to develop reduction technique. The results may supply fundamental data for application of HACCP in the red-pepper powder industry.

III. Scope and Contents of the Study

1. **Hazard analysis in red-pepper powders and processing step in factory**
 - A. Pesticide use on red pepper and regulation status
 - B. Analysis of pesticide residues, heavy metals and microorganisms in red-pepper powders
 - C. Hazard analysis in processing step for red-pepper powders

2. **Development of reduction technology in hazardous point and determination of critical control limits**
 - A. Reduction studies on pesticide residues in red-pepper powder
 - B. Estimation of reduction factors and critical control points of pesticide residues
 - C. Development of reduction technology in heavy metals contents
 - D. Development of reduction technology in microorganisms contents
 - E. Determination of critical control points and critical limits for HACCP and Codex

IV. Results and Proposal for Application

1. **Removal of pesticide residues in red-pepper powder processing and application of hazard analysis critical control point**

- A. Five pesticides among surveyed 14 pesticides were detected with a rate of 57 percentage in 47 samples of red-pepper powder products. In addition, the several detected values were above legal limits. These findings proved a necessity of control for pesticides residues in red-pepper powder.
 - B. The residue analyses after unit operating showed that the removal effects of residues were most higher in washing and drying steps.
 - C. Among tested methods, the water washing of fresh red pepper for five minutes and drying them in air-drier equipped with ultraviolet radiation light were the most effective for pesticide removal.
 - D. When fresh red pepper were processed into red-pepper powder, the reduction factors of surveyed pesticides were estimated from 0.125 to 0.422.
 - E. The critical control points for HACCP application regarding pesticide residues, appeared as a pepper material input step into a processing line. Thus, a monitoring on red pepper materials-raw pepper or dried pepper-should be conducted before processing.
 - F. Critical control limits of the surveyed pesticides on fresh red pepper were suggested in the range of 0.2 - 2.0 mg/kg.
 - G. Maximum residue limits on red-pepper powder products were suggested in the range of 0.1-2.0 mg/kg. These values may be proposed as Codex limits after reviewing.
- 2. Removal of heavy metals in red-pepper powder processing and application of hazard analysis critical control point**

- A. Iron was the most abundant heavy metal (more than 40%) in red-pepper powder and Mn, Al, Zn, Cu were the next.
- B. The content of iron in red-pepper powders collected the conventional markets were ranged from 39.2 ppm to 187.2 ppm (ave. 76.5 ppm) for Kimchi, and from 51.7 ppm to 191.0 ppm (ave. 90.9 ppm) for Gochujang.
- C. The content of iron in factory-made red-pepper powders were ranged from 46.3 ppm to 112.3 ppm (ave. 68.0 ppm) for Kimchi, and from 38.9 ppm to 88.9 ppm (ave. 66.6 ppm) for Gochujang.
- D. The content of iron in red-pepper powder increased most during milling process by roller mill.
- E. The content of iron could be lowered by milling red pepper with high moisture content.
- F. As red pepper was milled more, the iron content increased. No difference was found in cast roll and stainless steel roll as material of roller mill.
- G. The iron content did not increased by cutting mill, but the color of red-pepper powder for Kimchi was not good as red-pepper powder prepared with roller mill. But, red-pepper powders prepared using both roller mill and cutting mill showed good color and low content of iron.
- H. Therefore, to prepare the coarse red-pepper powder for Kimchi, combination of roller mill and cutting mill was recommended, and to prepare the fine red-pepper powder for Gochujang, cutting mill was recommended.
- I. Maximum limits of iron content on red-pepper powder products were

suggested to 50 ppm.

3. Removal of microorganisms in red-pepper powder processing and application of hazard analysis critical control point

- A. The microbial counts of factory-made red-pepper powder were lower than that of red-pepper powder from conventional markets.
- B. *Staphylococci* and *Salmonella* were not detected in all the red-pepper powder tested in this study.
- C. Steam cleaning and ultraviolet sterilization step in red-pepper powder processing were not effective to reduction of microorganisms.
- D. The microbial counts of factory-made red-pepper powder were increased during the processing especially in the milling process suggesting cleaning and sterilization of residual red-pepper powder in the machine are the most important point.
- E. The ozonic water washing of fresh red pepper and drying them in air-drier equipped with ultraviolet radiation light were the most effective for decrease of microorganisms.
- F. The processing machine and factory environment equipped with ultraviolet radiation light were effective for decrease of *E. coli* as 1/10 degree.
- G. Limits counts of *E. coli* on dried red pepper and final red-pepper powder products were suggested to <10 and *Staphylococci* and *Salmonella* were negative.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction

I. Significances	18
II. Objectives and contents of the study	21

Chapter 2. Removal of pesticide residues in red-pepper powder processing and application of hazard analysis critical control point

I. Introduction	23
II. Pesticide use on red pepper and regulation status	24
1. The survey method on pesticide use pattern	24
2. Registered and tolerated pesticides	24
3. Pesticide use on red pepper in Kyungbuk area	29
III. Residual pesticides in red-pepper powder products	31
1. Materials and methods	31
2. Qualities of the multi-residue analysis method	35
3. Pesticide residues in red-pepper powder products	37
IV. Reduction studies on pesticide residues in red-pepper powder ...	39
1. Materials and methods	39
2. Residual amounts through processing steps	46
3. Removal effects of residues by water washing methods	48
4. Removal effects of residues by ultraviolet radiation	57
5. Removal effects of residues by drying methods	57

V. Determination of critical control points and critical limits for application of HACCP	64
1. Methodology	64
2. Processing methods for reduction of residues	64
3. Estimation of reduction factors	65
4. Critical control points and critical limits	69
References	72

Chapter 3. Removal of heavy metals in red-pepper powder processing and application of hazard analysis critical control point

I. Introduction	73
II. Contents of heavy metals in red-pepper powders	73
1. Materials and methods	73
2. Contents of heavy metals in red-pepper powders collected in conventional markets	77
3. Contents of heavy metals in factory-made red-pepper powders ...	83
4. Contents of heavy metals in red-pepper powders collected from processing steps in factory	88
5. Conclusion	91
III. Development of reduction technology in heavy metal contents ...	93
1. Materials and Methods	93
2. Particle size of red-pepper powders with moisture contents of dry red pepper, materials of roller mill, and processing cycle ...	94
3. Contents of heavy metals and color of red-pepper powders with processing conditions	97

4. Contents of heavy metals and color of red-pepper powders prepared with cutting mill	106
5. Contents of heavy metals and color of red-pepper powders prepared with roller mill and cutting mill	109
6. Conclusions	114
References	115

Chapter 4. Removal of microorganisms in red-pepper powder processing and application of hazard analysis critical control point

I. Introduction	116
II. Contents of microorganisms in red-pepper powders	116
1. Materials and methods	117
2. Contents of microorganisms in red-pepper powders	120
3. Contents of microorganisms in red-pepper powders collected from processing steps in factory	127
4. Conclusion	130
III. Development of reduction technology in microorganisms contents	132
1. Materials and Methods	132
2. Reduction technology from harvest to drying of red pepper	133
3. Reduction technology in processing steps in factory	138
4. Conclusions	145
References	146

Chapter 5. Application of HACCP in factory for red-pepper powders

I. Introduction	147
-----------------------	-----

II. Determination of critical control points and critical limits ...	147
1. Pesticide residues	147
2. Heavy metals	148
3. Microorganisms	149
4. Desirable processing flow	151
III. Application of HACCP	153

목 차

제 1 장 서론	18
제 1 절 연구개발의 필요성.....	18
제 2 절 연구개발의 목표 및 내용	21
제 2 장 고춧가루 제조시 잔류농약의 제거 및 위해요소 중점 관리기준 설정 (제 1 세부과제)	23
제 1 절 서 설	23
제 2 절 고추에 대한 농약사용실태 및 규제현황	24
1. 농약사용실태의 조사방법	24
2. 국내 사용지정 및 잔류기준 설정 농약	24
3. 경북지역에서 농약의 사용실태	29
제 3 절 유통 고춧가루 제품 중 농약성분의 잔류실태	31
1. 재료 및 방법	31
2. 다성분 분석법의 평가	35
3. 고춧가루 중 농약의 잔류실태	37
제 4 절 고춧가루 중 농약잔류량의 경감기술개발	39
1. 재료 및 방법	39
2. 가공공정 단계별 농약 잔류량의 변화	46
3. 수세방법별 농약 잔류량의 제거효과	48
4. 자외선조사에 의한 농약잔류량의 제거 효과	57
5. 건조방법별 농약잔류량의 제거 효과	57

제 5 절 고춧가루 중 잔류농약의 관리기준 설정	64
1. 연구방법	64
2. 농약제거를 위한 가공공정	64
3. 감소계수의 추정	65
4. 중요관리점 및 허용한계치	69
참고문헌	72
제 3 장 고춧가루 제조시 중금속의 오염도 분석 및 위해요소 중점관리 기준 설정(제 2 세부과제)	73
제 1 절 서 설	73
제 2 절 유통 고춧가루의 중금속 함량	73
1. 재료 및 방법	73
2. 시장산 고춧가루의 중금속 함량	77
3. 공장산 고춧가루의 중금속 함량	83
4. 공정 단계별 고춧가루의 중금속 함량	88
5. 결론	91
제 3 절 고춧가루의 중금속 함량 경감기술 개발	93
1. 재료 및 방법	93
2. 건고추의 수분함량과 롤러 밀의 재질, 통과 횟수에 따른 고춧가루의 입도	94
3. 분쇄조건에 따른 중금속의 함량과 고춧가루의 색도	97
4. Cutting 밀로 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량과 색도	106
5. 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하여 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량과 색도	109
6. 결론	114

참고문헌	115
제 4 장 고춧가루 제조시 미생물의 위해분석 및 위해요소 중점관리 기준 설정 (제 3 세부과제)	116
제 1 절 서 설	116
제 2 절 유통 고춧가루의 미생물 분석	117
1. 재료 및 방법	117
2. 유통 고춧가루의 미생물	120
3. 공정 단계별 고춧가루의 미생물 분석	127
4. 결론	130
제 3 절 고춧가루의 미생물 경감기술 및 위해요소 관리 기준	132
1. 재료 및 방법	132
2. 홍고추 수확 후 건조 단계에서의 미생물 경감	133
3. 제조 공정 단계에서의 미생물 경감	138
4. 결론	145
참고문헌	146
제 5 장 고춧가루 가공공장에서 HACCP 계획	147
제 1 절 서 설	147
제 2 절 위해요소분석과 중요관리점	147
1. 잔류농약	147
2. 중금속	148
3. 미생물	149
4. 제조공정의 제안	151
제 3 절 HACCP 계획	153

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성

고추는 우리의 중요한 조미채소의 하나로, 1인당 연간 소비량은 4.0 kg이 되는 것으로 추정된다. 전체 농가수의 64%가 고추농사를 짓고 있으며 밭면적의 16%에 고추가 재배되고있다. 특히 경상북도 지역이 전체의 26%로 가장 많은 재배면적을 차지하고 있으며, 생산량도 28.9%로서 가장 많다.

고추는 풋고추, 홍고추, 건고추, 고춧가루, 실고추, 고추농축액, 고추씨 기름, oleoresin 등 다양한 품목으로서 유통되고 있으며, 김치, 고추장, 라면스프, 양념장 등 각종 조미식품 및 다양한 음식에 원료로 사용되고 있다. 고춧가루를 구성재료로 하는 고추장, 김치 등의 가공 생산량 및 수출량이 계속 증가되고 있으며 점차 국제화되고 있는 추세이다.

현대의 소비자는 소득이 증가함에 따라 건강에 대한 관심이 많아져 위생적으로 처리된 고품질의 농산물을 점점 선호하는 추세이다. 유기농 농산물의 수요는 소비자의 그러한 구매행위를 입증해주고 있다. 따라서 국내에서 고추 및 고춧가루의 안전성 확보는 국민의 기대에 부응하고, 고추를 원료로 하는 한국의 고유 음식 문화를 보존할 수 있는 한 방안이 되기도 한다. 최근 세계무역기구(WTO) 체제의 출범에 따라 수·출입되는 농산물 및 가공품 중에 잔존하는 유해화학물질에 대한 국제기준이 마련되면서 우리도 Codex 국제기준을 따르든지 아니면 그에 합당한 과학적 근거를 제시할 수 있어야 한다. Codex 기준이 선진국만의 농업을 보호하는 것이 되지 않게 하기 위해서는 국내에서도 주요 농산물에서의 유해물질에 관한 “과학적 근거”를 확보함으로써 Codex 기준설정에 보다 적극적으로 참여해야 할 것이다. 여기에서 “과학적 근거”란 국제기구에서 인정하는 위해

평가 방법론에 따른 위해평가 결과를 의미한다. 따라서 농산물의 안전성 확보문제는 국민보건은 물론이고 국가의 손익과 직결되는 현안 문제로서 과학적 방법론에 근거한 위해평가 결과의 확보가 시급히 요구되고 있다.

<농약의 위해성>

고추의 병해로는 바이러스병, 역병, 탄저병, 더덩이병, 흰가루병, 점무늬병 등이 있고 충해로는 진딧물과 담배나방 등이 알려져 있다. 현재 고추의 병해충 방제를 위해 등록된 농약성분은 65종이며 그 중 40여종과 등록되어 있지 않은 60여종을 합하여 총 100여개의 농약성분에 대해 잔류허용기준이 설정되어 있다.

국내산 유통 농산물에 대한 잔류농약의 모니터링 연구에 따르면 고추는 농약의 검출빈도가 높고 기준치를 초과하는 경우도 다른 농산물에 비해 상대적으로 더 많은 것으로 나타나고 있으며 수입 고추에서도 여러 가지 농약성분이 검출되고 있다. 따라서 고추 재배 시 사용되는 농약의 종류나 사용량이 상당하며 오용 및 남용이 우려되고 있으나 고추재배에 실제로 사용되고 있는 농약의 종류 및 사용량조차도 파악되지 못하고 있는 것이 우리의 현실이다.

농약성분의 물리·화학적 특성 때문에 농약잔류량의 분포가 농작물의 부위에 따라 다를 수 있다. 채소 및 과일의 가식부위보다는 껍질과 같은 비가식부위에 잔류할 가능성이 크기 때문에 껍질벗기기(peeling) 등에 의한 농약의 제거효과를 기대해 볼 수 있다. 그러나 고추는 과육까지도 상용하고 있기 때문에 농약에 의한 위해가능성이 더욱 우려된다.

최근 FAO/WHO에서는 Codex 기준을 정할 때 농약의 감소계수(reduction factor: 저장, 유통, 가공조리 등에 의한 농약잔류량의 감소율) 데이터를 활용하고 있으나 국내에서는 아직까지 감소계수 데이터가 축적되지 않고 있어서 국제적으로 인정될 수 있는 과학적 근거를 제시하지 못하고 있다. 고춧가루 중 Codex 잔류기준을 제안하기 위해서는 감소계수 데이터가 필수적이다.

<중금속의 위해성>

고춧가루는 예전부터 찻가루가 검출되어 사회적으로 문제를 야기해오고 있는 식품 중의 하나이다. 중금속은 재배도중 토양, 물, 공기 등을 비롯한 환경으로부터 오염될 수 있을 뿐만 아니라, 고춧가루 제조 시 분쇄, 선별, 이송과정에서 롤러 밀과 선별체, 이송스크류 등의 마모에 의해서 금속이 혼입될 수 있다. 현재 철분의 제거기술이 보급되어 있지만 100% 제거되지 못하는 것으로 알려져 있으며 일부 시판 고춧가루 중 철분의 함량을 조사한 결과 6 - 185 ppm의 다양한 농도에서 검출되고 있다.

현재 철분에 대한 Codex 기준은 품목별로 1.5 - 50 ppm의 범위에서 설정되어 있어서 수출 고춧가루의 위해성 문제가 국제적으로 논란이 될 수 있으며, 고춧가루의 제조공정에서 철분이외에도 기계 마모에 의해 다른 금속도 함께 오염될 가능성이 크므로 이에 대한 절감 대책이 요구되고 있다.

<미생물의 위해성>

고추의 일부는 풋고추로 상태로 이용되고 있으나 대부분이 건고추로 건조되어 분말상태로 소비되고 있으며 살균, 세척과정의 부족으로 미생물오염에 노출되어 있다. 또한, 건고추의 장시간 보관으로 고추의 재흡습으로 인한 미생물의 발생 우려가 있다.

식품공전 및 KS 규격에는 대장균수 및 일반세균(총세균)의 기준이 없으며, 재래식 방법의 시장용 고춧가루의 경우 미생물 규제가 이루어지기 힘들다. 공장산 고춧가루는 분쇄 전 세척과 공정의 최종단계인 포장, 출하 직전에, 자외선살균 등에 의한 미생물 특히 대장균의 억제가 시도되고 있으나 그 효과를 단정할 수 없으며, 고춧가루의 위생성 확보를 위해서는 대장균외에 일반세균, 병원성세균, 곰팡이, 효모 등 미생물의 분포와 오염원인을 구명하고 그에 대한 절감방법을 검토할 필요가 있다.

제 2 절 연구개발의 목표 및 내용

고춧가루의 안전성 확보를 위해서는 원료고추에서부터 고춧가루 최종제품에 이르기까지 위해성 감소를 위한 과학적이고 체계적인 연구가 절실히 요청된다. 이에 따라 본 연구에서는 농산물의 안전성 확보를 위한 일환으로 고춧가루 중 위해인자를 분석하고 위해평가를 실시하여 고춧가루의 제조·유통 과정 중 위해 요소를 중점적으로 관리할 수 있는 기준을 마련하는 것을 목표로 하며 이를 위해 다음과 같은 내용의 연구를 수행하였다.

1. 유통되고 있는 고춧가루의 오염도 분석 및 문제 제조공정 구명

가. 고춧가루 중 위해 대상 농약성분의 파악 및 중요 제조공정 단계의 구명

- 국내 사용지정 및 잔류기준 설정 농약을 조사하고 농약사용 실태를 조사.

나. 유통 고춧가루(시장산 및 공장산 고춧가루)의 잔류농약, 중금속 및 미생물의 오염도 분석

- 전국의 7대 대도시에서 고춧가루 수집
- 잔류농약 다성분 분석법의 개발 및 잔류농약 측정
- 중금속 함량(철분, 구리, 알루미늄 등 7종)과 미생물(총균, 대장균군, 병원성 세균, 곰팡이 및 효모, 유산균)수 측정

다. 고춧가루 제조 공정 중 오염 유발 공정단계의 구명

- 제조 공정별로 시료를 채취하여 공정에 따른 오염유발 단계를 조사

2. 위해성 감소를 위한 기술개발 및 위해요소 중점관리 기준 설정

가. 주요 공정단계에서 농약 잔류량의 경감기술개발

- 고추의 수세방법에 따른 잔류 농약량 측정
- 건조 방법(열풍, 일광건조)과 자외선 처리에 의한 잔류 농약 감소효과 측

정

나. 고춧가루 가공에서의 농약성분의 감소계수 도출 및 중요관리점 선정

다. 증금속의 경감을 위한 경감기술의 개발

- 건고추의 수분함량, 롤러 밀의 재질에 따른 증금속 오염정도 측정
- 컷팅 밀로 분쇄한 고춧가루의 증금속 함량과 색도 측정
- 컷팅 밀과 롤러 밀을 혼용하여 분쇄한 고춧가루의 증금속 함량과 색도 측정

라. 미생물의 경감을 위한 경감기술의 개발

- 홍고추의 세척 조건 및 오존수 처리
- 자외선조사를 병행한 홍고추의 열풍건조
- 건고추의 공기세척 및 증기세척 단계에서의 미생물 감소정도
- 분쇄 공정을 포함하는 주요 공정의 청결상태와 미생물
- 자외선 살균 효과 측정

마. 가공공장에서 실용 가능한 중점관리기준의 제시 및 Codex 기준의 검토

제 2 장 고춧가루 제조시 잔류농약의 제거 및 위 해 요소 중점관리기준 설정 (제 1 세부과제)

제 1 절 서 설

국내 재배고추의 상당량은 고춧가루로 가공되어 한국인의 주요 조미향신료로서 소비된다. 그런데 고추재배 시 병해충 방제를 위해 다수의 농약이 사용되고 있으며 이에 대한 법적 잔류기준치가 설정되어 있고 과실의 과피(peel)에 농약이 주로 잔류되기 때문에 고춧가루 중 잔류농약에 의한 인체 위해성이 우려될 수 있다. 반면에 고춧가루의 가공공정에 의해 잔류농약의 상당량이 감소될 거라고 추측해볼 수도 있다.¹⁻⁵⁾

본 연구에서는 고춧가루 중 농약의 잔류실태를 파악하고 고춧가루 가공공정에 의한 농약의 감소효과를 구명하는 동시에 농약의 제거기술을 개발하는 것을 목표로 하였다. 이를 위하여 일차년도 연구에서는 첫째로 고추재배농가를 대상으로 농약의 사용실태를 조사하였고, 둘째로 시중 유통 고춧가루 중 잔류농약을 분석하였다. 이차년도에서는 첫째로 고춧가루 가공공정 라인에 따른 농약의 감소량을 분석하였으며, 둘째로 농약의 제거효율을 높일 수 있는 방법을 모색하였고, 마지막으로 가공공장에서 위해관리를 위해 실용화할 수 있는 관리기준과 규제당국에서 설정해야 할 잔류기준치를 제안하였다.

본 연구결과는 고춧가루 가공공장에서 제품의 안전성 확보를 위한 위해관리 방안으로 활용될 수 있으며 규제당국에서 고추 및 고춧가루 중 잔류농약의 기준 설정이나 품질관리업무를 수행하기 위한 기초자료로 사용할 수 있을 것이다.

제 2 절 고추에 대한 농약사용실태 및 규제현황

본 절에서는 고춧가루에 잔류될 수 있는 농약성분을 사용측면에서 파악하는데 목적을 두고 고추 주요 재배지역인 경북지역 고추재배 농민을 대상으로 설문조사를 실시하였다. 농약 사용실태에 관한 자료는 농약의 규제에서 일차적으로 중요한 기본 데이터이지만 국내에서 거의 보고된 바가 없었다.

1. 농약사용실태의 조사방법

경북 북부지역의 고추재배 농민 50명을 대상으로 설문조사를 실시한 결과 응답자는 28명 이었고, 이 중 사용할 수 없는 응답결과 3명에 대한 것을 제외한 25명의 설문결과를 확보할 수 있었다. 설문조사 시기는 1999년 12월부터 2000년 1월에 수행되었으며 조사내용으로는 1999년 고추재배 시에 살균, 살충, 제초의 목적으로 살포하였던 농약의 명칭과 살포횟수를 기입하도록 하였다.

2. 국내 사용지정 및 잔류기준 설정 농약

2001년 현재 고추에 사용이 지정되어 있는 농약성분은 48개 성분이며 잔류기준이 설정되어 있는 농약성분은 89개에 이르고 있다. 사용이 허가되어 있으면서 잔류기준도 설정되어 있는 성분으로는 37개 뿐이며 지정되어 있으면서 기준이 없는 성분은 15개, 지정되어 있지 않으면서 기준만 있는 성분은 52개나 되는 것으로 나타났다(표 2-1).⁶⁻⁷⁾ 사용지정 및 잔류기준설정 농약성분에서 이와 같은 불일치는 현재 고추만이 아니라 다른 작물에서도 마찬가지로, 국내 잔류농약 규제에서 문제점으로 지적되고 있는 사항이다. 농약을 오용하거나 남용하는 것 없이 올바르게 사용하게끔 하기 위해서는 해당 당국에서 합리적으로 관리해주어야만 한다. 또한 그렇게 되어야만 고춧가루 가공업체나 농민이 부당한 피해를 입지 않을 것이며 국민의 건강도 지켜질 수 있다.

표 2-1. 고추의 사용 지정 농약 및 잔류허용기준 (2001년 현재)

일련번호	농약명	영문농약명	농약용도	적용작물 (안전사용지침) 지정여부	잔류허용기준 (mg/kg)	
					북지부	
					고추	피망
2	글루포시네이트	glufosinate-am	제초		-	0.2
3	글리포세이트	glyphosate	제초		0.1	0.2
4	나프로파마이드	napropamide	제초	#	0.1	0.1
8	다이아지논	diazinon	살충	#	0.5	0.5
9	델타메쓰린	deltamethrin	살충	#	0.2	0.2
12	디디티	DDT	살충		0.2	0.1
14	디메토에이트	dimethoate	살충		1.0	1.0
17	디치오카바메이트	dithiocarbamates mancozeb propineb thiram	살충	# # #	-	-
18	디캄바	dicamba	제초		-	-
19	디코폴	dicofol	살충		1.0	1.0
20	디쿼트	diquat	제초		-	-
21	디크로르보스	dichlorvos	살충		0.3	0.1
22	디크로프루아니드	dichlofluanid	살균	#	2.0	2.0
28	디펜아미드	diphenamid	제초		0.1	0.1
29	디프루벤주론	diflubenzuron	살충	#	1.0	-
31	마이클로부타닐	myclobutanil	살균		-	1.0
32	말라치온	malathion	살충	#	0.5	0.5
33	말레익하이드라지드	maleic hydrazide	기타		-	25.0
35	메소밀	methomyl	살충	#	1.0	1.0
38	메타락실	metalaxyl	살균	#	1.0	-
39	메타미도포스	methamidophos	살충		1.0	2.0
40	메톨라클로르	metolachlor	제초	#	0.5	0.1
43	메톡시클로르	methoxychlor	살충		14.0	14.0
44	메트리부진	metribuzin	제초		-	0.5

표 2-1. 계속

일련 번호	농약명	영문농약명	농약 용도	적용 작물 (안전 사용 지침)	잔류허용기준 (mg/kg)	
					복지부	
					고추	피망
46	메틸 브로마이드	methyl bromide	살충	#	-	30.0
50	베나락실	benalaxyl	살균		-	0.05
54	벤타존	bentazone	제초		0.2	0.2
55	부프로페진	buprofezin	살충		1.0	-
56	브로마실	bromacil	제초		1.0	-
58	비에치씨	BHC, total	살충		0.2	0.2
59	비터타놀	bitertanol	살균		0.7	-
61	비펜스린	bifenthrin	살충	#	0.5	-
62	빈클로졸린	vinclozolin	살균	#	3.0	3.0
63	세톡시딤	sethoxidim	제초		4.0	10.0
66	사이퍼메쓰린	cypermethrin	살충	#	0.5	0.5
67	사이플루쓰린	cyfluthrin	살충	#	-	0.2
68	사이할로쓰린	cyhalothrin	살충	#	0.5	1.0
69	사이헥사틴	cyhexatin	살충		-	0.5
73	아세페이트	acephate	살충	#	4.0	5.0
74	아조싸이클로틴	azocyclotin	살충		-	0.5
75	아진포스-메칠	azinphos-methyl	살충		0.3	-
76	알드린+디엘드린	aldrin & dieldrin	살충		0.01	0.01
78	알라클로르	alachlor	제초	#	0.2	-
82	에치오펜카브	ethiofencarb	살충		-	5.0
83	에치온	ethion	살충		1.0	1.0
84	에탈플루라린	ethalfluralin	제초	#	0.05	-
85	에토펜프록스	ethofenprox	살균		0.05	-
86	에토프로포스	ethoprophos	살충	#	0.02	0.02
88	에트림포스	etrimphos	살충		-	0.2
90	엔도설판	endosulfan	살충		1.0	-
91	엔드린	endrin	살충		0.01	0.01
93	오메토에이트	omethoate	살충		0.01	-

표 2-1. 계속

일련번호	농약명	영문농약명	농약용도	적용작물 (안전사용지침)	잔류허용기준 (mg/kg)	
					복지부	
				지정여부	고추	피망
94	옥사디아존	oxadiazon	제초	#	0.1	-
95	옥사딕실	oxadixyl	살균	#	1.0	0.1
96	옥사밀	oxamyl	살충		5.0	2.0
98	올쏘-페닐페놀	o-phenylphenol	살균		10.0	-
99	이사디	2,4-D	제초		0.1	-
100	이마자릴	imazalyl	살균		-	0.5
101	이미다크로프리드	imidacloprid	살충		1.0	1.0
105	이프로디온	iprodione	살균	#	5.0	5.0
106	이피엔	EPN	살충		0.1	0.1
107	치노메치오네이트	chinomethionat	살충		-	1.0
111	카바릴	carbaryl	살충		0.5	1.0
112	카벤다짐*	carbendazim*	살균	#	5.0	-
113	카보페노치온	carbophenothion	살충		0.8	-
116	칼탑	cartap	살충		0.3	-
117	캡타폴	captafol	살균		1.0	-
118	캡탄	captan	살균		5.0	10.0
120	퀸토젠	quintozene	살균		-	0.01
122	크로마존	clomazone	제초		0.05	0.05
124	클로로벤질레이트	chlorobenzylate	살충		-	1.0
125	클로로탈로닐	chlorothalonil	살균	#	1.0	-
130	클로르프로팜	chloroprotham	제초		0.05	0.05
131	클로르피리포스	chlorpyrifos	살충		0.5	0.5
132	클로르피리포스메틸	chlorpyrifos-methyl	살충		0.1	-
133	터부코나졸	tebuconazole	살균		1.0	-
135	터브포스	terbufos	살충	#	0.05	-
140	트라로메스린	tralomethrin	살충		-	0.5
142	트리아디메폰	triadimefon	살균		-	0.5
145	트리클로폰	trichlorfon	살충		0.1	0.1

표 2-1. 계속

일련번호	농약명	영문농약명	농약용도	적용물 (안전사용지침)	잔류허용기준 (mg/kg)	
					부지부	
					고추	피망
147	트리포린	triforine	살균		0.5	-
148	트리플루라린	trifluralin	제초		0.05	0.05
149	트리플루미졸	triflumizole	살균		1.0	5.0
152	티오벤카브	thiobencarb	제초		0.2	-
153	파라치온	parathion	살충		0.3	0.3
154	파라치온-메칠	parathion-methyl	살충		1.0	1.0
157	퍼메쓰린	permethrin	살충		1.0	1.0
158	페나리몰	fenarimol	살균		1.0	-
159	페나미포스	fenamifos	살충		0.2	-
162	페니트로치온	fenitrothion	살충	#	0.1	0.1
163	펜디메타린	pendimethalin	제초		-	0.2
164	펜발러레이트	fenvalerate	살충	#	1.0	0.5
165	펜부코나졸	fenbuconazole	살균		0.5	-
166	펜부타틴옥사이드	fenbutatin oxide	살충		-	1.0
172	펜프로파스린	fenpropathrin	살충		0.5	1.0
175	포사론	phosalone	살충	#	-	-
178	폭심	phoxim	살충	#	0.1	-
179	플펫	folpet	살균	#	5.0	-
181	프로피코나졸	propiconazole	살균		-	1.5
182	푸르발리네이트	fluvalinate	살충		-	0.5
183	푸루아지호프부틸	fluazifop-butyl	제초		1.0	-
185	프로시미돈	procymidone	살균	#	5.0	-
188	프로파모카브	propamocarb	살균	#	1.0	1.0
190	프로페노포스	profenofos	살충	#	2.0	-
194	피레쓰린	pyrethrins	살충		1.0	1.0
195	피리미카브	pirimicarb	살충	#	2.0	1.0
196	피리미포스-메칠	pirimiphos-methyl	살충	#	0.5	-

표 2-1. 계속

일련번호	농약명	영문농약명	농약용도	적용작물 (안전사용지침)	잔류허용기준 (mg/kg)	
					지정여부	복지부
				고추		피망
203	벤푸라카브	benfuracarb	살충	#		
206	클로르헨나피르	chlorfenapyr	살충		0.7	
208	테부펜피라드	tebufenpyrad	살충	#		
212	플루페녹수론	flufenoxuron	살충	#		
213	피라크로포스	pyraclofos	살충	#		
214	피리다벤	pyridaben	살균	#		
218	아족시스트로빈	azoxystrobin	살균		2.0	
226	디에토펜카브	diethofencarb	살균	#	1.0	
227	디메토모르프	dimethomorph	살균	#	0.5	
229	디치아논	dithianon	살균	#	0.3	
235	피메트로진	pymetrozine	살충	#	0.2	
238	후루아지남	fluazinam	살균	#	0.3	

3. 경북지역에서 농약의 사용실태

경북 북부지역에서 고추재배를 위해 사용하고 있는 것으로 나타난 농약의 품목수 및 종류를 요약한 결과는 표 2-2, 2-3과 같다. 고추재배를 위해 사용된 농약품목수는 63종이었으며 농약성분의 수로는 57종이었다. 이 중 사용이 허가되어 있지 않는 농약이 품목으로는 46%, 성분으로는 26%나 되는 것으로 나타나 농약의 오용 및 남용이 우려할 만 한 것으로 사료되었다.

표 2-2. 경북 북부지역에서 고추재배에 사용된 농약의 수 (1999년)

사용목적	농약품목수(*)	농약성분수(*)
살균제	32 (21)	28 (22)
살충제	23 (10)	21 (17)
제초제	8 (3)	8 (3)
합계	63 (34)	57 (42)

* 고추재배에 사용하도록 지정되어 있는 농약의 품목수 및 성분수

표 2-3. 경북 북부지역에서 고추재배에 사용된 농약성분의 종류 (1999년)

acetamiprid	luazinam	paraquat dichloride
alachlor	flusilazole	parathion
azocyclotin	folpet	phosphamidon
benomyl	glufosinate ammonium	pirimicarb
bifenthrin	glyphosate	pirimiphos-methyl
bitertanol	glyphosate ammonium	polyoxin B
carbaryl	hymexazole	polyoxin D
carbendazim	imidacloprid	procymidon
carbofuran	iminocadine	profenofos
chlorothalonil	kasugamycin	propamocarb
chlorpyrifos	lambda cyhalothrin	propineb
copper hydroxide	mancozeb	simazin
copper oxychlorid	metalaxyl	strptomycin
cypermethrin	methidathion	tebuconazole
deltamethrin	methomyl	thiophanate-methyl
dichlorvos	metolachlor	thiram
diflubenzuron	myclobutanil	tolyfluanid
ethoprophos	napropamide	
fenarimol	oxadixyl	
fenvalerate	oxine-copper	

제 3 절 유통 고춧가루 제품 중 농약성분의 잔류실태

유통 고춧가루 제품 중 농약성분의 잔류실태를 파악하고자 앞 절의 설문조사 결과에 근거하여 잔류될 수 있는 농약성분을 대상으로 농약분석을 수행하였다. 본 연구결과는 고춧가루 제품이 규제당국의 모니터링 조사에서 문제화 될 수 있는 지, 그리고 고춧가루 가공공장에서 고추 및 고춧가루 중 잔류농약에 대한 위해관리의 필요성이 있는 지에 관한 정보를 제공할 것이다.

1. 재료 및 방법

가. 고춧가루 시료의 수집

한국인이 섭취하는 고춧가루 제품의 대표성을 확보하기 위해 서울, 부산, 인천, 울산, 대구, 대전, 광주 지역에서 직접 시료를 구입하였다. 이때 생산방식을 감안하여 시장산(방앗간 제조)과 공장산을 각각 구입하였다(표 2-4). 지역별로 유통되는 고춧가루가 주로 그 지역부근에서 생산된 고추로부터 가공된 것이어서 그 지역의 농약사용실태를 반영할 수도 있겠으나 전국적인 유통체계를 갖춘 업체도 있으므로 그와 같이 단언하기는 어려울 것이다. 본 연구에서는 단지 한국인이 전국적으로 섭취하고 있는 대표적인 고춧가루를 수집하는 데 초점을 두어 시료를 수집하였다. 따라서 고춧가루 중 농약잔류량을 분석한 데이터의 해석 시에 지역별 및 생산방식에 따른 차이를 염두에 두지 않았다.

나. 농약다성분 분석법의 개발

1) 고춧가루의 조지방 함량

식품의약품안전청이나 서울시보건환경연구원에서 사용하고 있는 다성분분석법⁸⁻⁹⁾에 따랐을 경우 florisisil cartridge에 의한 정제과정에서 고춧가루의 지방질이 기름방울 형태로 유출되는 현상이 나타났다. 따라서 그러한 cartridge에 의

표 2-4. 수집한 유통 고춧가루의 지역별 및 생산방식별 분포

구입지역	고춧가루 시료수		
	시장산	공장산	시료수
서울	3	4	7
인천	3	5	8
부산	3	4	7
울산	3	1	4
대구	3	3	6
대전	3	4	7
광주	3	3	6
우편주문	-	2	2
합계	21 ¹⁾	26 ²⁾	47

1) 각기 다른 방앗간에서 구입하였으므로 21개의 방앗간을 의미함.

2) 제조회사가 중복되지 않도록 구입하였으므로 26개의 제조회사를 의미함.

한 정제방법이 고춧가루의 지방질이나 색소를 제거하는데 충분하지 않다는 사실을 알게 되었다. 건고추의 조지방 함량은 식품성분표를 통해서 바로 알 수 있지만 실제로 고춧가루중의 지방질 함량을 알기 위해서는 분석이 수행되어야 했다. 왜냐하면 고춧가루 가공공장에서 고추과육에 종자를 임의적으로 일정 함량만큼 첨가(일반적으로 분리된 종자의 30%를 첨가)하고 있기 때문이다.

본 연구에서는 건고추(과육+종자), 분리한 과육 및 종자, 공장산 고춧가루 제품 10개 시료에 함유되어 있는 조지방 함량을 분석하였다. 그 결과는 표 2 5와 같다. 건고추의 종자와 과육에는 조지방 함량이 각각 25.6%, 4.6%로 나타났고 건고추(과육+종자)에는 11.1%로 나타났다. 고춧가루 제품의 경우는 평균값이 9.1%, 범위가 6-12%로 나타나서 농약분석 전처리 방법의 선택기준이 되는 지방질 함량 2%를 모두 초과하였다. 따라서 고춧가루중의 잔류농약 분석을 위한 새로운 전처리방법이 요구되었다.

표 2-5. 건고추 및 고춧가루 중의 조지방 함량

시 료	Fat content (%)	시 료	Fat content (%)
종자(seed) ¹⁾	25.6	건고추과실(pepper fruit)	11.1
과육(flesh) ¹⁾	4.6	고춧가루 10개 제품	9.1 (6-12)

¹⁾ 건고추 30개로부터 분리된 씨와 과육.

2) 고춧가루 중 잔류농약의 분석법

고춧가루 중 농약의 잔류실태를 조사하기 위하여 여기에서는 일차적으로 독성 및 잔류성이 비교적 강하고 가스크로마토그래프 및 전자포획검출기(GC-ECD)로 분석이 가능한 유기인계와 합성피레스로이드 계열 농약을 대상으로 하였다. 이들 농약성분은 총 14종으로 alachlor, bifenthrin, chlorthalonil, chlorpyrifos, cypermethrin, deltamethrin, endosulfan, ethoprophos, EPN, fenitrothion, fenvalerate, folpet, methidathion, metolachlor 이며 주로 설문조사 결과를 토대로 선택되었다.

본 연구에서는 고춧가루 중 농약 다성분 분석을 위해 식품공전의 분석법을 참고로 전처리 과정을 다르게 하였다. 즉 고추의 지방질 및 색소를 제거하기 위해 hexane-acetonitrile 추출과정을 일회 추가하였고 용리액을 달리하여 florisil cartridge에 의한 고형상추출(solid phase extraction) 과정을 일회 더 추가하였다. 분석은 GC-ECD로 하여 칼럼은 HP-5(30m×0.25mm ID×0.25 μm)와 DB-17(30m×0.25mm ID×0.25 μm)의 2종으로 피크를 확인하였으며 GC-MS로 확인 정량 하였다. 기기작동조건은 표 2-6과 같다.

자세한 전처리방법은 다음과 같다. 먼저 고춧가루 10 g을 취하여 물 40 mL을

가한 후 30분간 방치한 다음, acetonitrile 100 mL을 가하여 균질화하였다. 균질액은 여과 후 그 여과액을 염화나트륨 15 g이 들어 있는 분액깔대기로 옮겨 1분동안 흔든 후 층을 분리시켰다. 상층액은 무수황산나트륨으로 탈수한 후 분취액 20 mL을 n-hexane 20 mL (acetonitrile 포화)가 담겨있는 분액깔대기로 옮겨 분액추출하였다. 분액된 하층의 절반용량을 수욕조 (35°C)에서 질소가스를 사용하여 농축시킨 다음 20% acetone 함유 n-hexane 2 mL을 가하여 용해하였다.

농축된 시료액은 2개의 Sep-Pak Plus florisil cartridge (solvent 1 g 함유) 각각으로 용리액을 달리하여 정제되었다. 즉 첫 번째 용리액으로서 20% acetone 함유 n-hexane으로 정제한 후 35°C 수욕조에서 질소가스로 농축하였다. 여기에 10% acetone 함유 n-hexane 2 mL을 가하여 재용해시킨 다음 이 용매를 florisil cartridge 정제를 위한 두 번째 용리액으로 사용하였다. 이때 florisil cartridge는 용리액으로 충분히 컨디셔닝된 후 사용되었다. 정제된 시료에 profenofos를 내부표준물질로 첨가한 후 용매를 제거하고 n-hexane 2 mL로 정용한 후 GC 분석에 들어갔다.

표 2-6. 가스크로마토그래프 조작 조건

GC 6890 plus (HP Co., USA)	
Injection temperature : 260°C	
Oven temperature : 80°C(2 min) → 10°C/min → 280°C(3 min)	
Detection temperature : 280°C	
Injection volume : 1 μL	Split ratio, 50:1

GC 6890-5973 MSD (HP Co., USA)	
Injection temperature : 230°C	
Oven temperature : 150°C(2 min) → 10°C/min → 280°C(25 min)	
Interface temperature : 280°C	
Injection volume : 1 μL	Split ratio, 10:1

2. 다성분 분석법의 평가

조사대상 농약성분의 profenofos 대비 상대적 머무름 시간, 검출한계, 회수율 시험결과를 표 2-7에 요약하였다. HP-5와 DB-17의 두 칼럼에 의해 bifenthrin 과 EPN을 제외한 모든 성분들이 만족스럽게 분리되었다. 이들 두 성분의 경우는 피크가 나왔을 겨우 GC-MSD로 확인 분석되었다. 고춧가루 시료에서 농약의 검출 한계는 0.037-0.96 mg/kg의 범위로 나타났고 이러한 수준은 alachlor, deltamethrin, ethophophos, methidathion을 제외하고 국내 잔류기준보다 낮은 수준이다. 그러나 국내기준이 “고추”에 대해 설정되어 있어서 만일 “생고추에 대한 기준”으로 해석한다면 고춧가루에 대한 잔류기준은 5배 높아질 수 있다. (고추의 건조시 수분손실이 약 80%). 따라서 모든 농약성분의 검출한계가 잔류 기준 보다도 낮아지게 된다. 국내 잔류기준과 관련된 문제점은 이미 지적되고 있는 사항으로 앞으로 명확히 명시되어야 할 것이며 이러한 내용에 대해 생산자 쪽(농림부)에서 적극적으로 식품의약품안전청에 건의해야 마땅할 것이다.

고춧가루에 각 농약성분을 약 1 ppm 수준으로 첨가한 후 2반복으로 분석되었다. 평균 회수율은 47-162%로 나타나 대부분의 농약성분에서 만족할 만한 회수율을 보여주었다(일반적으로 다성분 분석에서는 회수율 60-120% 수준이면 만족할만한 것으로 간주함). 그러나 cypermethrihn 129%와 ehtoprophos 162%는 매우 높은 것으로 나타났는데 이러한 이유는 고춧가루 시료상의 방해물질에 기인한 것으로 보이며 bifenthrin에서의 낮은 회수율 47%는 아마도 20% acetone 함유 n-hexane에 의한 florisil 정제 시에 손실된 것으로 추측될 수도 있겠으나 분명하지는 않다.

표 2-7. 다성분 분석법의 질적평가

농 약 성 분	상대적머무름시간 ¹⁾		검출한계 (mg/kg) ²⁾	잔류기준 ³⁾ (mg/kg)	회수율 ⁴⁾ (%)
	HP-5	DB-17			
Alachlor	0.868	0.894	0.37	0.2 <1.0> ⁵⁾	104
Bifenthrin	1.128	1.095	0.18	0.5 <2.5>	47
Chlorthalonil	0.824	0.801	0.051	1.0 <5.0>	86
Chlorpyrifos	0.910	0.929	0.062	0.5 <2.5>	94
Cypermethrin	1.302	1.433	0.19	0.5 <2.5>	129
Deltamethrin	1.457	1.062	0.22	0.2 <1.0>	105
α -Endosulfan	0.985	0.943	0.037	1.0 <5.0> ⁶⁾	90
β -Endosulfan	1.039	1.027	0.056	1.0 <5.0> ⁶⁾	98
Ethoprophos	0.714	0.709	0.96	0.02<0.1>	162
EPN	1.130	1.169	0.056	0.1 <0.5>	92
Fenitrothion	0.888	0.939	0.094	0.1 <0.5>	115
Fenvalerate	1.372	1.565	0.19	1.0 <5.0>	106
Folpet	0.960	0.958	0.092	5.0 <25>	92
Methidathion	0.970	1.011	0.22	-	117
Metolachlor	0.906	0.902	0.43	0.5 <2.5>	112

1) Profenofos에 대한 상대적 머무름시간.

2) 검출한계: mg of residue/kg of pepper powder.

3) 식품공전, 식품의약품안전청 (2000).

4) 고춧가루에 각 농약성분을 약 1 mg/kg으로 첨가한 후 2반복 분석한 평균치.

5) 생 홍고추를 고춧가루로 가공시의 수분함량 손실 80%를 감안한 잔류기준.

6) α -Endosulfan이나 β -endosulfan, 또는 이 둘의 합에 대해 설정된 기준치.

3. 고춧가루중 농약의 잔류실태

유통 고춧가루 47시료에 대해 14종의 농약성분을 분석한 결과는 표 2-8과 같다. GC-ECD에 의하여 검출된 피크는 GC-MS로 확인한 후에 정량하였다.

고춧가루 시료의 43%에서는 어떤 농약성분도 검출되지 않았다. 한편 alachlor, bifenthrin, chlorthalonil, cypermethrin, deltamethrin, ethoprophos, folpet, methidathion, metolachlor는 어떤 고춧가루시료에서도 검출되지 않았다. 검출된 농약성분 중 chlorpyrifos는 21개 시료에서 0.13 - 0.90 mg/kg의 범위에서 검출되어 가장 빈번하게 검출되는 성분으로 나타났다. Endosulfan은 10개 시료에서 0.14 - 1.02 mg/kg, EPN은 6개 시료에서 0.09 - 3.92 mg/kg의 수준으로 검출되었다. Fenitrothion은 1시료에서 5.34 mg/kg, fenvalerate는 2시료에서 모두 0.83 mg/kg으로 검출되었다.

고춧가루에 잔류율이 가장 높게 나타난 chlorpyrifos의 경우 검출평균치가 국내 잔류기준인 0.5 mg/kg을 초과하지 않았으며 최대치도 고춧가루의 수분함량을 감안하여 조정된 기준치인 2.5 mg/kg을 초과하지는 못하였다. 본 연구결과는 홍등¹⁰⁾의 보고, 즉 고춧가루 5개 시료중 2개 시료에서 chlorpyrifos가 0.167과 0.136 mg/kg으로 검출되었다는 보고와 일치한다. Endosulfan과 fenvalerate는 잔류기준과 비교할 때 무시할 수 있는 수준으로 검출되었으나 EPN과 fenitrothion은 검출빈도는 높지 않지만 검출평균치가 조정된 잔류기준을 초과하고 있는 것으로 나타났다.

지금까지 고춧가루의 농약 잔류실태에 관해서는 거의 보고된 바가 없었다. 고추에 농약을 많이 사용하므로 농약이 많이 잔류할거라든가 혹은 가공과정 동안 거의 대부분이 제거될 거라는 막연한 추측만 있어왔다. 사실 많은 연구자들이 농산물의 가공에 의한 농약의 제거효과를 구명해왔다. 본 연구결과를 보면 가공과정 중에 농약이 상당량 제거되었음에도 불구하고 몇몇 농약의 경우 검출빈도가 높다거나, 잔류기준을 초과하는 경우가 있었다. 결국 고춧가루의 가공공정이

과다 사용된 농약을 완벽하게 제거하지는 못하며 특히 기준이 낮게 설정되어 있는 농약의 경우 기준을 초과할 수 있다는 점이 주목된다.

표 2-8. 고춧가루 47개 시료에서 분석된 농약성분

농약성분	검출율 (%)	검출농도 (mg/kg)	잔류기준 ¹⁾
Alachlor	-	ND	-
Bifenthrin	-	ND	-
Chlorthalonil	-	ND	-
Chlorpyrifos	44.7	0.13-0.90 / 0.31 ²⁾	0.5 <2.5>
Cypermethrin	-	ND	-
Deltamethrin	-	ND	-
Endosulfan	21.3	0.14-1.02 / 0.37	1.0 <5.0>
Ethoprophos	-	ND	-
EPN	12.8	0.09-3.92 / 1.36	0.1 <0.5>
Fenitrothion	2.1	5.34 / 5.34	0.1 <0.5>
Fenvalerate	4.3	0.83 / 0.83	1.0 <5.0>
Folpet	-	ND	-
Methidathion	-	ND	-
Metolachlor	-	ND	-

¹⁾ 생 홍고추를 고춧가루로 가공시의 수분함량 손실 80%를 감안한 잔류기준.

²⁾ 검출범위 / 검출평균.

제 4 절 고춧가루중 농약잔류량의 경감기술 개발

본 절에서는 고춧가루 주요 가공과정 단계별 농약잔류량의 변화를 분석하고 농약잔류량을 경감시킬 수 있는 방법을 검토하였다.

1. 재료 및 방법

가. 고추재료

1) 공정단계별 농약분석용 고추

고추재배농가에 의뢰하여 고추재배 시 실험 대상농약을 살포한 후 수확한 자연적으로 오염된 홍고추를 실험재료로 사용하였다. 농약의 살포는 수확전 최소 3일전에 실시하였다. 농약분석을 위해 고추는 종자(seed)와 과육(flesh)으로 분리한 다음 과육만을 분석하였다.

2) 농약 제거실험용 고추

실험에 사용된 고추재료는 농약이 자연적으로 잔류된 것과 인위적으로 오염시킨 두 종류가 모두 사용되었다.

인위적 오염을 위해서 인근 고추재배농가에서 수확한 고추를 농약액(농약성분별로 7.5-700 ppm)에 1-2분간 침지하였다. 조사대상 농약성분으로는 유기인계 농약으로 chlorpyrifos, fenitrothion, EPN, methidathion, parathion을 선정하였으며 합성피레스로이드계열로는 fenvalerate, deltamethrin, cypermethrin을 선정하였고 시중 유통고춧가루에서 검출되었던 유기염소계인 endosulfan을 추가로 실험하였다. 사용농약품목으로는 그로포수화제, 메프유제, 이피엔 유제, 메치온 유제, 파라치온 유제, 베스트수화제, 프로싱수화제, 델타린 액상수화제, 피레스 유제, 지오릭스 유제이었다.

나. 분석시료의 준비

1) 공정단계별 농약 잔류량 분석시료

고춧가루 가공공정에서 농약이 분석된 공정단계는 다음과 같이 원료고추, 세척단계, 건조, 증기세척, 자외선살균 단계이었다. 기존 연구보고를 참고로 농약의 소실가능성이 있는 단계를 선택하였으며 실제 가공공정 방법대로 실험실에서 모방하였다.

고추수확 ⇒ 고추세척 ⇒ 고추건조 ⇒ 브러쉬·공기 세척 ⇒ 증기세척
⇒ 꼭지제거 ⇒ 열풍건조 ⇒ 종자와 과육분리 ⇒ 분쇄 ⇒ 색도조절, 수분조절
⇒ 철분제거 ⇒ 자외선살균 ⇒ 철분제거 ⇒ 포장

가) 수세 및 건조

수확한 신선 홍고추 3 kg씩 물 16 L에 담그어 손으로 저어주면서 1.5분 동안 수세하였다(고추재배 농가에서 수확한 고추를 건조전에 수세하는 것을 모방함). 수세된 고추는 가볍게 물기를 뺀 후 건조기의 수분함량(약 12%)을 가질 때까지 열풍건조하였다. 그 방법은 일반 농가에서와 같은 건조기를 사용하여 65℃에서 수분함량이 약 12%가 되도록 건조기의 흡기창과 배기창을 모두 열어두고 건조하였다. 건조하는 데 소요된 시간은 약 16시간 이었다.

나) 증기세척 및 자외선 조사

건조된 고추는 가공공장에서와 유사한 방법으로 증기세척을 하였다. 즉 건조추를 일렬로 가지런히 두고 그 위에 증기세척기(LA VAPOROSA COMBI 1+1, FOGACCI, Italy)의 증기를 30 cm 높이에서 일회 분사하였다(공장에서의 연속라인상에서의 증기세척을 모방함). 증기세척된 건조추의 표면에 물방울이 균데균

데 맺혀있는 것을 볼 수 있었다.

증기세척된 고추는 꼭지를 제거한 후 공장에서도 마찬가지로 50℃ 건조기에서 약 30분 동안 건조하였다. 그런 연후 종자와 과육을 분리하고 과육은 가정용 분쇄기로 마쇄하여 자외선 조사를 실시하였다. 고춧가루와 자외선 조사등과의 간격은 20 cm이었으며 2540 Å에서 5분동안 조사되었다(공장에서는 고춧가루가 진동되면서 라인을 따라 흘러가므로 5분 보다 덜한 시간동안 조사됨).

이와같이 처리된 고추를 각 공정단계 마다 일정량씩 취하여 잔류농약을 분석하였다. 그 절차는 그림 2-1과 같다.

2) 농약 제거실험 분석시료

가) 수세조건

(1) 수세방식 및 세제액의 사용

농약이 부착된 생고추 약 250 g이 다음의 방법으로 각각 처리된 후 물기를 빼고 고추과육 20.0 g을 취하여 농약분석을 하였다. 처리방법은 다음과 같다.

- ① 물과 진탕수조의 사용 : 물 2 L (20℃)에서 1분, 3분, 5분 동안 진탕수조 (shaking water bath, 150 rpm)에서 세척하였다. 세척시 수면 위로 떠오르는 고추는 손으로 가볍게 가라앉혔다.
- ② 세제액과 진탕수조의 사용 : 중성세제액(0.15%) 2 L에서 1.5분 및 2.5분 동안 진탕수조(150 rpm)에서 세척하였다. 고추에 남은 세제액은 물 2 L에서 진탕수조를 사용하여 ①과 같은 방법으로 1.5분 및 2.5분 동안 세척되었다. 따라서 총세척시간은 3분과 5분이 된다.
- ③ 물과 초음파세척기의 사용: 물 2 L에서 초음파세척기(Bran Sonic Ultrasonic Cleaner Model: B8200 R-4, 28 KHz)를 사용하여 1분, 3분, 5분 동안 세척하였다.
- ④ 세제액과 초음파세척기의 사용: ②의 방법과 마찬가지로 중성세제액안에

생 홍고추 (약 14 kg)

↓ 보관 : 약 1 kg, -20℃에서 냉동보관*

↓ 수세 : 약 13 kg의 고추를 물 16 L당 3 kg 씩 손으로 누르면서 1.5분 세척

↓ 수세 고추

↓ 보관 : 약 1 kg, 냉동보관*

↓ 건조 : 건조기 65℃에서 흡기창 및 배기창은 완전히 열고 무게가 1/5로

↓ 감소될 때까지 건조함 (수분함량이 약 12%가 됨)

↓ 건고추

↓ 보관 : 약 2.4 kg, 냉동보관*

↓ 저장 : 4℃에서 4개월 저장*

↓ 증기세척 : 저장 건고추 약 200 g에 증기를 일회 분사한 후 50℃에서 30분 건조함.

↓ 증기세척 고추

↓ 보관 : 약 200 g, 냉동보관*

↓ 자외선 살균 : 자외선조사등 하에서 고춧가루 약 20g을 5분동안 조사함

↓ 자외선 살균 고춧가루

↓ 보관 : 냉동보관*

* 농약분석 시료

그림 2-1. 고춧가루 가공과정 단계별 잔류농약분석용 고추시료의 준비

서 초음파세척을 1.5분, 2.5분 동안 각각 실시한 후 물로 초음파세척을 1.5분, 2.5분 동안 실시함으로써 세제를 제거하였다. 총 세척시간은 3분과 5분이 된다.

(2) 수세액의 산도(acidity)에 의한 변화

농약성분은 pH에 따라 분해되는 정도가 다르며 성분의 종류에 따라서도 분해가 잘되는 pH 조건이 다르다. 수세액의 pH를 조절함으로써 농약의 제거효과를 극대화시키고자 pH 4, 7, 10에서 고추를 수세한 후 농약잔류량을 분석하였다. 수세액의 산도를 맞추기 위해서 pH 4의 경우는 아세트산, pH 10의 경우는 탄산나트륨이 사용되었으며 pH 7의 경우는 물이 그대로 사용되었다.

인위적으로 농약성분이 오염된 생고추 1 kg을 각 pH로 조정된 수세액 5 L에 담그고 손으로 가볍게 저어주면서 1분, 3분, 5분 동안 각각 세척되었다. 세척된 고추는 물기를 바구니에서 뺀 후 꼭지를 제거하고 과육과 종자를 분쇄한 후 20.0 g을 취하여 농약분석을 하였다.

(3) 염소수에 의한 세척

염소이온(OCl^-)은 살균효과가 있어서 식품의 세척을 위해 사용되기도 한다. 또한 염소이온에 의한 농약의 분해효과도 여러 연구자에 의해 보고되고 있다.¹¹⁾ 따라서 본 실험에서는 염소수로 생고추를 세척함으로써 농약의 제거 효과를 증대시킬 수 있는 지 알아보려고 하였다. 염소급원으로는 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 를 사용하여 물 5 L에서 50 ppm과 500 ppm 수준으로 만든 다음 생고추 1 kg을 담그고 5분 동안 손으로 가볍게 저어주는 방법으로 세척하였다. (2)에서와 마찬가지로 세척된 고추는 물기를 뺀 후 꼭지를 제거하고 고추과실을 분쇄한 후 20.0 g을 취하여 농약분석을 하였다.

나) 증기세척과 자외선조사

건고추 200 g에 스팀을 1회, 3회, 5회씩 각각 분사하였다. 사용된 증기세척기 및 스팀세척방법은 앞에서의 방법과 같았다.

자외선조사는 파장 2537 Å에서, 자외선등과의 거리는 20 cm를 두고 고춧가루 (종자제외)를 한층으로 고루펴서 5분, 6시간, 12시간 동안 각각 조사하였다. 이때 대조군으로서 실온에 같은 시간동안 고춧가루를 방치하였다. 자외선 조사한 고춧가루와 대조군 고춧가루 4.0 g 씩을 취하여 농약을 분석하였다.

다) 건조방법

(1) 열풍건조와 태양건조

열풍건조와 태양건조에 의한 농약제거율의 차이를 보기위하여 수세한 고추의 물기를 뺀 후 실제로 고추재배농가에서 건조하는 방법 그대로 건조하였다. 먼저 16 L 물에서 3 kg의 고추를 담그고 손으로 떼오르는 고추를 가볍게 눌러주면서 1.5분 동안 수세한 후 1 kg의 고추는 대조군으로서 농약분석을 하고 나머지 1 kg 씩을 열풍건조와 태양건조를 하였다. 열풍건조 방법은 앞서와 같으며 태양 건조의 경우 약 2시간 동안 열풍건조기에서 건조한 다음 비닐하우스에서 태양 건조하였다. 건조하는 데 소요된 시간은 약 26일 이었다.

(2) 자외선조사하에서의 열풍건조

농약의 제거효과를 극대화시키기 위해서 고춧가루 가공공정 중 농약의 제거효과가 있는 두 공정, 즉 열풍건조와 자외선 조사를 결합하였다. 자외선 조사만으로 농약을 제거하기 위해서는 최소한 몇 시간의 시간을 요구하므로 공정 후반부 자외선살균공정에서 고춧가루를 라인을 따라 흘려주는 정도의 짧은 조사시간으로는 농약의 제거를 기대할 수 없었다. 고춧가루에 수분이 존재하는 상태에서 65℃의 열풍이 장시간(약 20시간) 가해지는 열풍건조 조건하에서 자외선 조사를

검할 경우 농약제거의 상승효과를 예측해 볼 수 있었다.

실험을 수행하기 위해서 일반 실험실용 열풍건조기(중형) 안에 자외선등(15 W)을 2개 설치하였다. 자외선 조사등과 생고추와는 약 25cm 떨어져서 고추를 가능한 한 단층이 되도록 고추 펼쳐서 건조하였다. 건조기의 흡기창 및 배기창은 모두 열어둔 상태로 건조하였으며 건조하는데 29시간이 소요되었다. 고추는 농약을 인위적으로 오염시킨 것이 사용되었으며 건조 전에 물 16 L 당 고추 3 kg의 비율로 가볍게 수세한 것을 사용하였다.

다. 농약분석

1) 유기인계 농약의 분석

생고추 20.0 g(건고추 또는 고춧가루의 경우는 4.0 g)에 물 16 mL을 가하여 30분 방치한 후 분석함에 acetonitrile 100 mL와 acetonitrile:water(2:1) 150 mL을 가한 후 추출 및 여과하였다. 여과액에 10% NaCl 300 mL을 가하고 dichloromethane:benzene(1:4) 100 mL로 2회 분액추출하여 분리된 상층액을 받아 탈수 후 용매를 감압농축기로 제거하였다. 시료농축액은 hexane 5 mL에 용해하여 hexane 30 mL와 hexane으로 포화된 acetonitrile 30 mL로 2회 분액추출한 다음 acetonitrile 층을 탈수 및 용매제거 후 benzene 3 mL로 용해하였다. 다시 시료농축액은 Darco G60: cellulose(1:10) 5 g이 충전되어 있는 칼럼에 가하고 benzene 200 mL로 용출시켜 받은 시료액의 용매를 제거한 후 acetone 5 mL로 정용한 후 GC-NPD(조건은 3절의 표 2-6)와 GC-FPD로 분석하였다. GC-FPD에 의한 분석은 주입구 및 검출기의 온도를 250°C로 하였으며 오븐의 승온조건은 100°C에서 1분, 1분당 10°C씩 250°C까지 상승하여 250°C에서 15분동안 유지하였다.

2) 합성피레스로드계의 분석

생고추 20.0 g(건고추 또는 고춧가루의 경우는 4.0 g)에 물 16 mL을 가한 후

30분 방치)에 acetone 100 mL를 가하여 균질화한 후 여과하였다. 그 잔사에 acetone 50 mL을 다시 가하여 균질화 후 여과하여 앞의 여과액에 합하였다. 여과액의 용매를 감압농축기로 제거한 다음 농축액(약 20 mL)에 5% 염화나트륨 용액 200 mL와 n-hexane 100 mL을 가하여 분액추출하였다. 분리된 액의 상층액은 탈수하고 하층액에는 n-hexane 100 mL을 가하여 다시 분액추출한 후 상층액은 탈수하였다. 탈수된 상층액을 합하여 용매를 감압농축기로 제거한 후 시료 농축액에 n-hexane 30 mL와 n-hexane으로 포화된 acetonitrile 30 mL로 2회 분액추출하여 얻은 acetonitrile 층에 n-hexane 50 mL을 가하여 다시 분액추출하였다. 정제된 acetonitrile 층은 탈수 후 용매를 제거한 다음 n-hexane 3 mL에 용해하여 florisil 10 g이 충전되어 있는 칼럼으로 흘려주었다. 바로 이어서 n-hexane 50 mL를 칼럼에 가한 후 용출액을 유출시켜 버리고 ethyl ether:n-hexane(3:7) 200 mL를 칼럼에 가하여 용출된 용액을 받아 시료용액으로 하였다. 용매는 감압농축기로 제거한 후 n-hexane 5 mL로 정용하여 GC-ECD로 분석하였다. GC의 조작 조건은 3절의 표 2-6과 같았다.

2. 가공공정 단계별 농약 잔류량의 변화

고춧가루 제조를 위한 연속적인 공정단계에 따른 chlorpyrifos, fenitrothion, profenofos의 양적 변화는 표 2-9와 같이 나타났다. 원료인 생홍고추를 열풍건조까지 하게 되면 농약잔류량이 30-70% 제거되었고 증기세척과 자외선조사를 거치면 0-20%가 더 제거될 수 있었다. 결국 생홍고추의 수세에서부터 자외선조사 공정까지 이르면 고추중 농약잔류량이 50-70% 제거되는 것으로 나타났다. 한편 증기세척을 하고 난 후 그 전보다 오히려 잔류량이 증가하였는데 이것은 분석상의 오차때문일 수도 있고 또는 이 실험이 자연적으로 농약이 살포된 고추를 실험재료로 하였기 때문에 농약살포과정에서 균일하게 살포되지 않은 이유에서일 수도 있다. 어쨌든 본 실험결과로부터 증기세척에 의한 농약제

거효과는 그리 기대할 만 하지 못한 것으로 생각되며 저장기간에 따른 농약제거 효과에 관해서는 더욱 체계적인 실험이 수행되어야 할 것으로 생각된다.

표 2-9. 고춧가루의 주요 제조공정 단계별 농약 잔류량의 변화¹⁾

고 추 시 료	chlorpyrifos			Fenitrothion			Profenofos		
	농도 (mg/kg)	잔류량 (μ g)	잔류율 (%)	농도 (mg/kg)	잔류량 (μ g)	잔류율 (%)	농도 (mg/kg)	잔류량 (μ g)	잔류율 (%)
생 홍고추	1.41	28.1	100	2.41	48.1	100	6.10	121.9	100
수세후 ²⁾	1.26	25.1	89.3	2.09	41.8	86.9	5.30	106.0	87.0
열풍건조후 ³⁾	3.65	14.6	52.0	3.54	14.2	29.5	19.5	78.1	64.1
저장후 ⁴⁾	1.76	7.05	25.1	3.13	12.5	26.0	12.6	50.6	41.5
중기세척후 ⁵⁾	2.32	8.54	30.4	3.54	14.2	29.5	14.6	58.6	48.1
자외선조사후 ⁶⁾	2.32	8.54	30.4	3.45	13.8	28.7	15.2	60.6	49.7

¹⁾ 생 홍고추를 수세처리부터 자외선 조사 단계 까지 연속적으로 처리함.

²⁾ 물 16 L에 고추 3 kg씩 담그고 물위로 떠오르는 고추를 손으로 가볍게 눌러주면서 1.5 분동안 세척함.

³⁾ 65℃에서 16시간 동안 건조 (수분함량 약 12%).

⁴⁾ 4℃에서 4개월동안 저장.

⁵⁾ 중기를 고추표피에 일회 분사함.

⁶⁾ 5분동안 20cm 높이에서 조사함.

3. 수세방법별 잔류량의 제거효과

가. 세제사용 및 세척기의 종류에 따른 효과

세척방법에 따라 chlorpyrifos 및 fenitrothion의 제거율은 2.9-43.5%로 나타났다(표 2-10). 전반적으로 chlorpyrifos가 fenitrothion 보다 약간 더 제거되는 것으로 나타났으나 두 농약성분은 세척방법에 따라 유사한 제거경향을 보여주었다. 물로 5분동안 진탕하여 세척하는 것이 30-40% 농약을 제거하는 것으로 나타나 시험된 여러방법 중에서 가장 효과적이었다. 또한 물을 가지고 진탕하는 방법은 세척시간의 증가에 따라 점차적으로 제거량이 많아지는 일관성있는 경향을 보였으나 세제의 사용이나 초음파세척에서는 일관성있게 잔류량이 감소하지 않았다. 이러한 결과로부터 생 홍고추를 물로 5분동안 진탕하여 세척하는 것이 세제나 초음파세척에 비해 농약의 제거를 위해서나 다른 측면-세제의 위해성, 초음파세척기의 실용성 문제-에서도 바람직한 것으로 생각된다.

나. 수세액의 산도별 효과

수세액의 산도에 따른 잔류 농약의 제거결과는 표 2-11, 12, 그림 2-2, 3과 같다. 농약의 잔류율은 수세전 잔류량에 대한 상대적 잔류율로서 표현하였다. 수세후의 잔류율이 100%를 초과하는 것이 있는 데 이는 분석상의 오차 또는 시료 준비과정 상의 오차 때문일 수 있다.

유기인계 농약으로 chlorpyrifos, fenitrothion, parathion, methidathion, EPN이 조사되었다(표 2-11). 이들 농약성분은 중성조건에서 세척시 세척시간이 증가함에 따라 제거율이 향상되었다. 즉 5분 세척한 경우 수세전과 비교시 16.3-23.3%, 1분 세척과 비교시 36.0-25.2%로 나타났다. 이러한 결과로부터 물로 5분 세척할 경우 약 30% 정도 제거되는 것으로 결론지을 수 있으며 이러한 결과는 앞에서 물로 5분동안 진탕할 때의 제거율인 30-40% 결과와 거의 일치하는 결과로 볼 수 있다.

표 2-10. 생 홍고추의 세척 방법에 따른 chlorpyrifos와 fenitrothion의 제거¹⁾

고 추 시 료	Chlorpyrifos			Fenitrothion		
	잔류농도 (mg/kg)	잔류량 ²⁾ (μ g)	잔류율 (%)	잔류농도 (mg/kg)	잔류량 ²⁾ (μ g)	잔류율 (%)
수세전 고추	3.86	77.1 \pm 3.2	100	10.5	209.5 \pm 8.2	100
진 탕						
물사용 1 분	3.75	74.9 \pm 5.2	97.1	10.1	202.5 \pm 10.1	96.7
3 분	3.47	69.5 \pm 1.4	90.1	9.87	197.4 \pm 5.9	94.2
5 분	2.18	43.6 \pm 1.7	56.5	7.18	143.6 \pm 4.3	68.5
세제액 3 분	2.66	53.1 \pm 1.1	68.9	8.20	164.0 \pm 9.8	78.3
5 분	3.32	66.4 \pm 3.3	86.1	9.31	186.2 \pm 13.0	88.9
초음파 세척						
물사용 1 분	4.05	81.0 \pm 5.7	105.1	10.2	203.9 \pm 8.1	97.3
3 분	3.15	63.0 \pm 1.9	81.7	8.89	177.8 \pm 5.3	84.5
5 분	3.70	73.9 \pm 6.7	95.8	9.54	190.7 \pm 9.5	91.0
세제액 3 분	2.88	57.6 \pm 5.2	74.7	8.97	179.3 \pm 3.5	85.6
5 분	2.64	52.8 \pm 4.2	68.5	8.48	169.7 \pm 13.6	81.0

¹⁾ 인위적으로 농약을 오염시킨 생 홍고추 약 250 g을 2 L의 세척액에서 1분, 3 분, 5분 동안 세척하였음

²⁾ 3반복 분석치에 대한 평균과 표준편차

유기염소계인 endosulfan과 합성피레스로이드계인 cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin의 세척액 산도 및 수세시간에 따른 제거율을 시험한 결과 모든 pH 조건에서 세척시간이 증가함에 따라 농약제거율이 증가하였다(표 2-12). 특히 주목되는 점은 세척액이 알칼리성이 강해질수록, 조사된 모든 농약성분에서 농약의 분해되는 정도가 증가하였다. 5분 세척했을 때 pH 7에서는 0-48.5%의 제거율을 보였으며 pH 10에서는 12.0-56.3%로 제거효과가 향상되었다. 한편 유기염소계인 endosulfan은 합성피레스로이드계열 농약에 비해서 제거율이 낮은 것으로 나타났다.

다. 염소수 세척 효과

염소급원으로 차염소산칼슘(calcium hypochlorite)을 사용하였다. 염소기준으로 50 및 500 ppm으로 녹인 수용액에 고추를 세척하였다. 500 ppm의 경우는 실제로 완전 용해되지 않았기 때문에 500 ppm 보다 낮은 농도이었다.

실험결과 유기인계, 유기염소계 및 합성피레스로이드계열의 모든 농약에서 염소에 의한 농약분해효과가 전혀 나타나지 않았다(표 2-13, 14). 염소급원으로 차염소산칼슘이외에 이산화염소(chlorine dioxide)나 과산화아세트산(peroxyacetic acid)에 대해서도 검토되어야 할 것이다.

표 2-11. 생 홍고추 수세액의 산도와 수세시간에 따른 유기인계 농약의 제거¹⁾

고추시료	농약성분별 잔류농도 (mg/kg)				
	Chlorpyrifos	Fenitrothion	Parathion	Methidathion	EPN
수세전	0.405 (100) ²⁾	1.828 (100)	0.796 (100)	1.529 (100)	1.746 (100)
pH 4					
1분	0.422 (104)	1.798 (98.4)	0.799 (100)	1.421 (93.0)	1.612 (92.3)
3분	0.420 (104)	1.785 (101)	0.802 (101)	1.391 (91.0)	1.660 (95.0)
5분	0.440 (109)	1.724 (94.3)	0.797 (100)	1.335 (87.3)	1.699 (97.3)
pH 7					
1분	0.500 (123)	1.949 (107)	0.897 (113)	1.621 (106)	1.898 (109)
3분	0.425 (105)	1.796 (98.2)	0.801 (101)	1.473 (96.4)	1.723 (99.8)
5분	0.320 (79.0)	1.458 (79.8)	0.667 (83.7)	1.173 (76.7)	1.362 (78.0)
pH 10					
1분	0.445 (110)	1.872 (102)	0.867 (109)	1.408 (92.1)	1.736 (99.4)
3분	0.387 (95.5)	1.823 (99.7)	0.808 (102)	1.438 (94.0)	1.667 (95.5)
5분	0.415 (102)	1.792 (98.0)	0.829 (104)	1.462 (95.6)	1.734 (99.3)

¹⁾ 인위적으로 농약을 오염시킨 고추 1 kg을 세척액 5 L에 담고 손으로 가볍게 휘저어주면서 세척하였음. 중성조건의 경우 물을 그대로 사용했으며 산성은 아세트산으로, 알칼리조건은 탄산나트륨으로 조정하였음.

²⁾ 분석데이터는 2반복 평균치이며 괄호안의 수치는 농약의 잔류율(%)을 나타냄.

표 2-12. 생 홍고추 수세액의 산도와 수세시간에 따른 유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약의 제거¹⁾

고추시료	농약성분별 잔류농도 (mg/kg)				
	Endosulfan ²⁾ -alpha	Endosulfan -beta	Cypermethrin -alpha	Fenvalerate	Deltamethrin
수세전	0.403 (100) ³⁾	0.793 (100)	0.128 (100)	0.181 (100)	0.120 (100)
pH 4					
1분	0.497 (123)	0.928 (117)	0.138 (108)	0.168 (92.7)	0.122 (98.6)
3분	0.417 (103)	0.793 (100)	0.099 (77.5)	0.099 (54.4)	0.088 (73.0)
5분	0.436 (108)	0.821 (104)	0.119 (93.0)	0.145 (79.8)	0.102 (84.6)
pH 7					
1분	0.435 (108)	0.772 (97.4)	0.120 (99.6)	0.134 (74.0)	0.109 (90.4)
3분	0.413 (102)	0.791 (99.8)	0.115 (90.2)	0.130 (72.0)	0.108 (90.2)
5분	0.418 (104)	0.797 (101)	0.114 (89.3)	0.094 (51.8)	0.092 (76.5)
pH 10					
1분	0.399 (98.9)	0.741 (99.5)	0.105 (82.0)	0.108 (59.5)	0.087 (72.3)
3분	0.381 (91.1)	0.703 (88.7)	0.091 (71.1)	0.089 (48.8)	0.081 (67.2)
5분	0.355 (88.0)	0.684 (86.3)	0.089 (69.5)	0.079 (43.7)	0.074 (60.5)

1) 표 2-11과 같음.

2) 유기염소계열임. 나머지 농약성분은 합성피레스로이드계열임.

3) 분석데이터는 2반복 평균치이며 괄호안의 수치는 농약의 잔류율(%)을 나타냄.

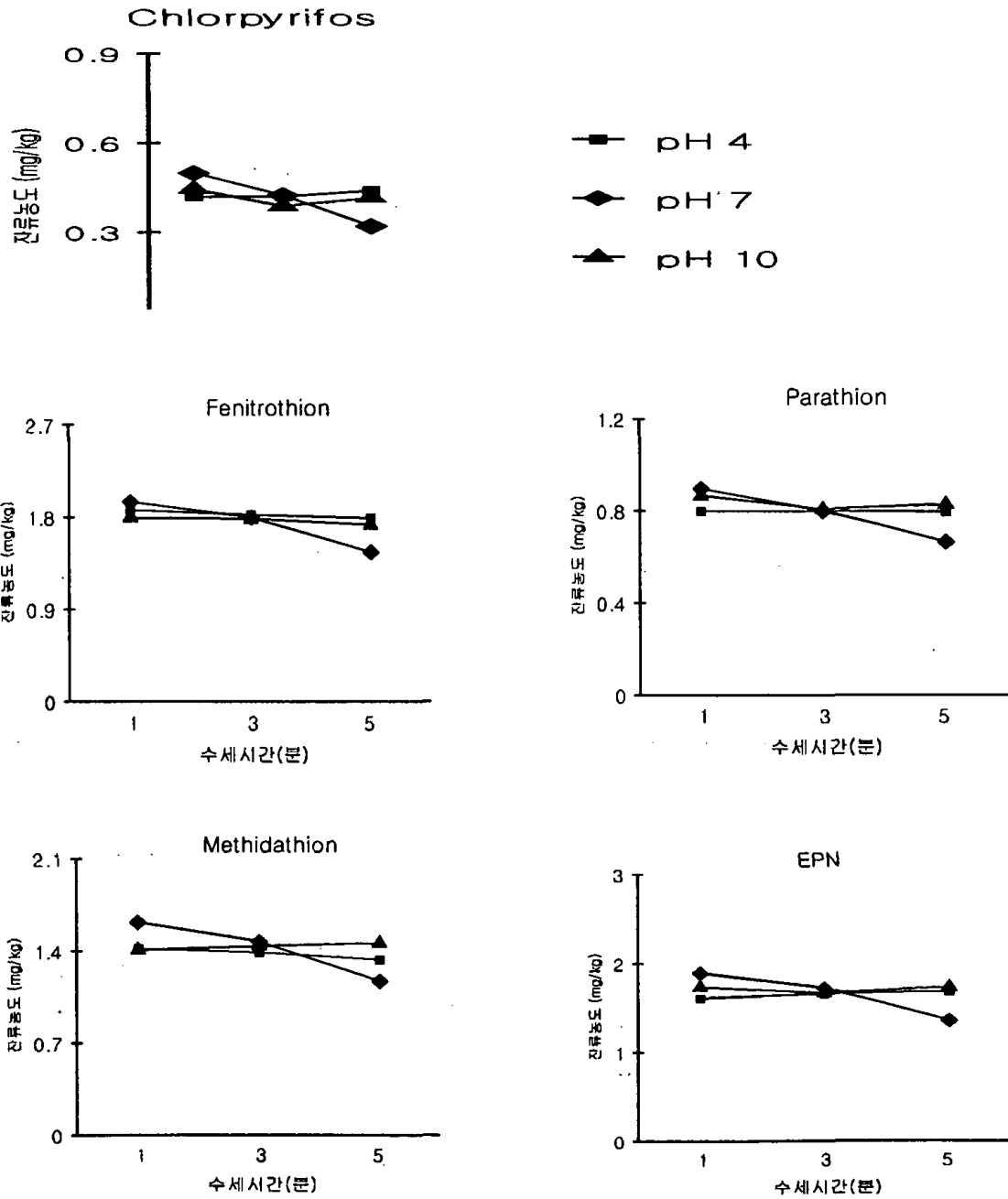


그림 2-2. 생 홍고추 수세액의 산도와 수세시간에 따른 유기인계 농약 잔류농도의 변화

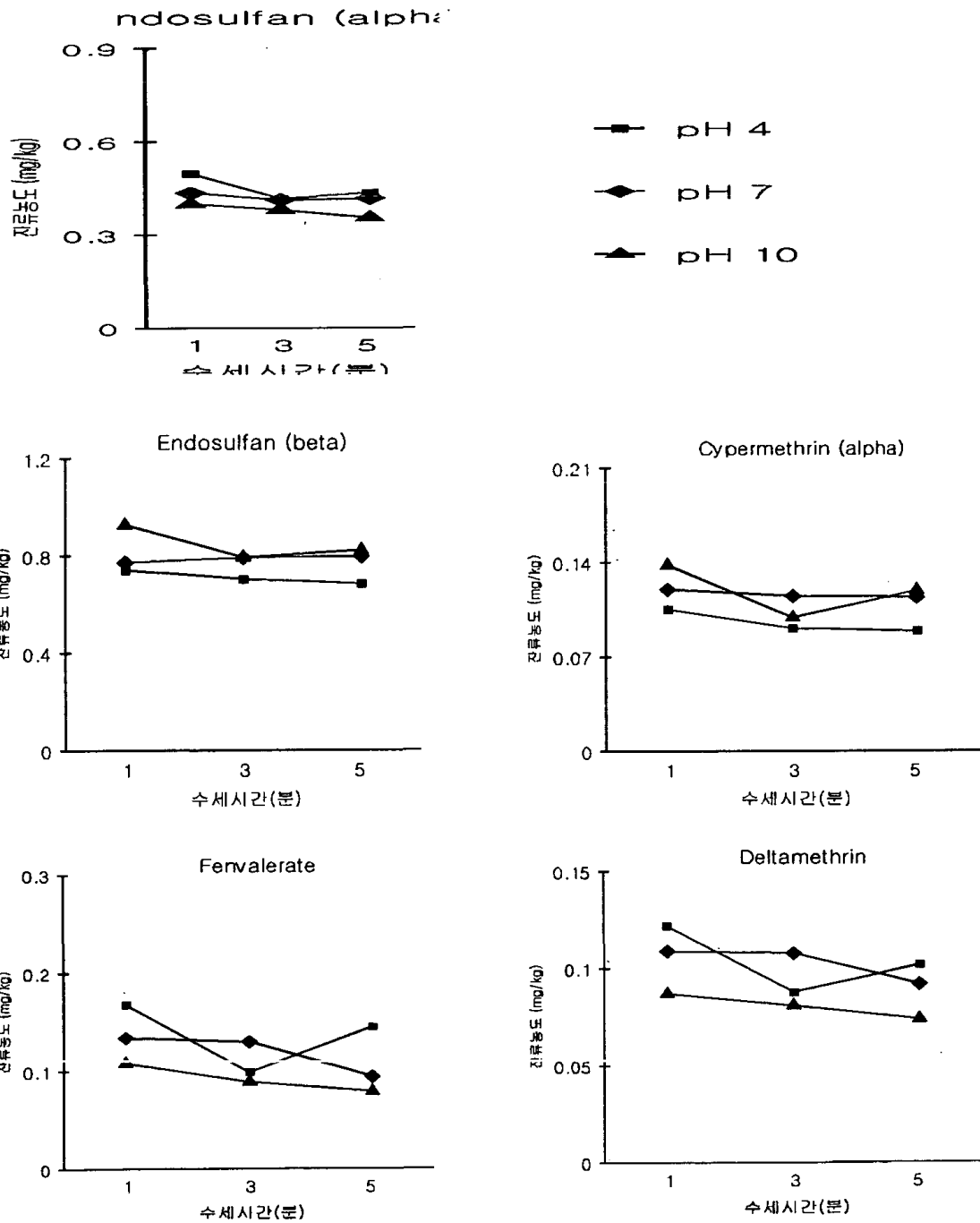


그림 2-3. 생 홍고추 수세액의 산도와 수세시간에 따른 유기염소계 및 합성피레스토이드계 농약 잔류농도의 변화

표 2-13. 생 홍고추의 염소수 세척에 의한 유기인계 농약의 제거¹⁾

고추시료	농약성분별 잔류농도 (mg/kg)				
	Chlorpyrifos	Fenitrothion	Parathion	Methidathion	EPN
수세전	0.428 (100) ³⁾	1.381 (100)	0.632 (100)	1.213 (100)	1.679 (100)
물	0.228 (53.3)	1.046 (75.7)	0.434 (68.7)	0.828 (68.3)	1.108 (66.0)
염소수 ²⁾	0.247	1.160	0.507	1.013	1.085
50 ppm	(57.8)	(84.0)	(80.2)	(83.5)	(64.6)
염소수	0.291	1.248	0.536	1.009	1.379
500 ppm	(68.0)	(90.4)	(84.8)	(83.2)	(82.1)

1) 인위적으로 농약을 오염시킨 생고추 1 kg을 세척액 5 L에 담그고 손으로 가볍게 5분동안 저어주는 방법으로 세척함. 분석데이터는 2반복 평균치임.

2) 염소급원으로 Ca(OCl)₂를 사용함.

3) 농약잔류율 (%)

표 2-14. 생 홍고추의 염소수 세척에 의한 유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약의 제거¹⁾

고추시료	농약성분별 잔류농도 (mg/kg)				
	Endosulfan -alpha	Endosulfan -beta	Cypermethrin -alpha	Fenvalerate	Deltamethrin
수세전	0.403 (100) ³⁾	0.793 (100)	0.128 (100)	0.181 (100)	0.120 (100)
물	0.314 (78.0)	0.580 (73.2)	0.088 (68.9)	0.081 (44.6)	0.068 (56.5)
염소수 ²⁾	0.269	0.535	0.091	0.085	0.076
50 ppm	(66.6)	(67.6)	(53.4)	(47.1)	(63.2)
염소수	0.333	0.635	0.101	0.100	0.077
500 ppm	(82.7)	(80.1)	(79.3)	(55.2)	(64.7)

1) 2) 3) 표 2-13과 같음

라. 증기세척 효과

건고추에 증기를 1회, 3회, 5회 분사한 후 농약의 제거효과를 본 결과는 표 2-15와 같다. 1회세척의 경우 제거율은 9.6-22.8%로 나타났으며 횟수가 증가함에 따라 제거효율은 증가하지 않았다. 앞의 결과(표 2-9)에서는 증기세척에 의한 농약제거효과가 전혀 나타나지 않은 것과는 다르게 나타났다. 따라서 증기세척에 의한 농약제거효과는 본 연구결과만으로는 설명하기 어려우며 앞으로 후속 연구가 필요한 것으로 사료된다.

표 2-15. 건고추의 증기세척에 따른 농약의 제거¹⁾

고 추 시 료	chlorpyrifos		Fenitrothion		Profenofos	
	잔류농도 (mg/kg)	잔류율 (%)	잔류농도 (mg/kg)	잔류율 (%)	잔류농도 (mg/kg)	잔류율 (%)
대 조 군 ²⁾	2.32	100	3.54	100	14.6	100
증기세척 1회	1.79	77.2	3.01	85.0	13.2	90.4
증기세척 3회	1.88	81.0	3.21	90.7	12.8	87.7
증기세척 5회	1.72	74.1	3.13	88.4	13.2	90.4

¹⁾ 자연적으로 농약이 오염된 건고추에 증기를 30 cm 높이에서 분사하였음.

²⁾ 증기세척을 하지 않은 건고추

4. 자외선 조사에 의한 농약 잔류량의 제거효과

자외선 조사에 따른 농약제거효과를 실험한 결과 6시간 조사시 5%, 12시간 조사시 15.0-24.3%가 제거되는 것으로 나타났다(표 2-16). 그러나 가공공장에서 현재 실시하고 있는 자외선 조사 시간은 수 분(3-5분)으로 실제로 제거효과는 전혀 없을 것으로 사료된다.

표 2-16. 고춧가루의 자외선 조사 시간에 따른 농약 잔류량의 감소¹⁾

고춧가루 시료	Chlorpyrifos			Fenitrothion			Profenofos		
	잔류 농도 (mg/kg)	잔류량 (μg)	잔류율 ³⁾ (%)	잔류 농도 (mg/kg)	잔류량 (μg)	잔류율 (%)	잔류 농도 (mg/kg)	잔류량 (μg)	잔류율 (%)
대조군 5분 ²⁾	2.32	8.54	100	3.54	14.2	100	14.6	58.6	100
조사 5분	2.32	8.54	100	3.45	13.8	97.5	15.2	60.6	100
대조군 6시간	2.14	8.42	100	3.34	13.4	100	15.2	60.9	100
조사 6시간	1.98	7.93	94.2	3.19	12.8	95.5	14.8	59.3	97.4
대조군 12시간	2.26	9.05	100	3.50	14.0	100	19.3	77.0	100
조사 12시간	1.89	7.56	83.5	2.98	11.9	85.0	14.6	58.3	75.7

¹⁾ 자연적으로 농약이 오염된 고춧가루에 자외선을 20 cm 높이에서 조사함.

²⁾ 자외선 조사 대신 실온에 방치.

³⁾ 대조군에 대한 상대적 잔류율.

5. 건조방법별 농약 잔류량의 제거효과

가. 열풍건조 및 태양건조 효과

고추를 수세한 연후 건조방법 즉 열풍 또는 태양건조에 따른 농약의 제거정도를 알아보았다. 열풍건조의 경우 유기인계 농약성분에 따라 26.3-66.0%가 제거

되었으며 태양건조의 경우 51.7-73.1%가 제거되었다(표 2-17). 열풍건조가 끝나면 바로 냉동보관한 데 반하여(열풍건조는 약 20시간 소요되었음) 태양건조의 경우는 자연조건 하에 약 1 개월 동안 방치하였으므로 이러한 조건의 차이가 실험결과에 영향을 주었을 것이다. 따라서 본 실험의 결과만으로 태양건조가 확연히 효과가 크다고 결론짓기는 어렵다. 타 연구에서는 거의 차이가 없었던 것으로 보고된 바 있다.

표 2-17. 고추의 열풍건조와 태양건조에 의한 농약 잔류량의 감소¹⁾

고 추 시 료	Chlorpyrifos			Fenitrothion			Profenofos		
	잔류 농도 (mg/kg)	잔류량 (μg)	잔류율 (%)	잔류 농도 (mg/kg)	잔류량 (μg)	잔류율 (%)	잔류 농도 (mg/kg)	잔류량 (μg)	잔류율 (%)
수 세 고 추	1.26	25.1	100	2.09	41.8	100	5.30	106.0	100
열 풍 건 조	3.65	14.6	58.2	3.54	14.2	34.0	19.5	78.1	73.7
태 양 건 조	1.68	6.74	26.9	3.01	12.1	28.9	12.8	51.2	48.3

¹⁾ 농약이 자연적으로 오염된 생 홍고추를 3분 동안 손으로 가볍게 수세한 다음 열풍건조의 경우는 65℃에서 약 16시간 동안, 태양건조의 경우는 2시간 동안 열풍건조한 후 26일 동안 비닐하우스에서 자연건조함.

나. 자외선조사하에서 열풍건조 효과

건조기 안에 자외선등을 설치하고 열풍건조를 병행함으로써 농약의 제거효율을 높이고자 하였다. 실험결과 열풍건조와 자외선 조사를 겸하게 될 경우 농약의 제거효율이 분명히 향상됨을 볼 수 있었다(표 2-18, 19, 그림 2-4, 5).

유기인계 농약의 경우 열풍건조가 29시간 진행되는 동안 자외선 조사를 12시간 하게되면 chlorpyrifos, fenitrothion, parathion, methidathion, EPN 농약이 열풍건조만에 의한 효과에 비해 0 - 23.6% 더 제거되는 것으로 나타났다(표 2-18). 열풍건조와 자외선 조사를 함께 계속해서 병행했을 경우 열풍건조만 했을 때보다 제거율이 농약성분에 따라 14.0 - 38.4% 향상되는 것으로 나타났다.

유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약, endosulfan-alpha, endosulfan-beta, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin은 열풍건조 29 시간과 자외선 조사 12 시간을 병행하였을 때 열풍건조만에 비해 3.4 - 23.5% 더 제거되는 것으로 나타났다. 열풍건조 29시간 동안 자외선 조사를 병행했을 때에는 14.1 - 53.9%나 더 제거되는 것으로 나타났다(표 2-19, 그림 2-5).

실험결과 열풍건조시 자외선 조사를 곁하면 농약의 제거효과를 크게 향상시킬 수 있는 것을 나타났다. 특히 유기염소계나 합성피레스로이드계열은 유기인계보다도 더 효과가 큰 것으로 나타났다. 고춧가루 가공과정 중 후반부의 자외선 조사는 겨우 몇 분 조사되므로 그 공정에서 농약의 제거효과는 거의 기대해볼 수 없는 반면 열풍건조의 긴 시간동안 자외선 조사를 하게 되면 본 실험의 결과에 서와 같이 농약제거를 크게 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 살균효과도 클 것으로 기대된다.

본 실험결과는 고춧가루중 농약잔류량을 감소시키는 데 널리 활용될 수 있을 것으로 사료된다. 현재 대단위 고추재배농가에서는 고추세척기나 건조기를 자체적으로 구비하고 있으므로 기존의 건조기에 자외선 조사등을 설치하면 큰 경제적 부담없이도 위생적인 건고추를 생산해 낼 수 있을 것이다.

표 2-18. 생 홍고추의 열풍건조시 자외선조사에 따른 유기인계 농약의 제거¹⁾

고추시료	농약성분별 잔류농도 (mg/kg)				
	Chlorpyrifos	Fenitrothion	Parathion	Methidathion	EPN
농약 오염고추	0.456 (100) ²⁾	1.821 (100)	0.871 (100)	1.523 (100)	2.040 (100)
수세고추	0.454 (99.5)	1.518 (83.4)	0.809 (92.9)	1.386 (91.0)	1.876 (92.0)
열풍건조 29시간	0.821 (36.0)	4.563 (50.1)	2.481 (57.0)	4.440 (58.3)	8.756 (85.9)
태양건조	1.035 (45.4)	3.026 (33.2)	1.204 (27.6)	5.079 (66.7)	2.630 (25.8)
열풍건조 ¹⁾ 29시간	0.829 (36.4)	3.423 (37.6)	2.001 (46.0)	2.643 (34.7)	6.616 (64.9)
UV ⁺ 조사 12시간					
열풍건조 ¹⁾ 29시간	0.501 (22.0)	3.014 (33.0)	1.470 (33.8)	1.944 (25.5)	4.848 (47.5)
UV ⁺ 조사 29시간					

¹⁾ 농약을 인위적으로 오염시킨 생 홍고추를 물 16 L당 고추 3 kg씩 손으로 가볍게 수세한 후 열풍건조를 하였으며 이때 자외선 조사를 병행함.

²⁾ 농약의 잔류율 (%)

표 2-19. 생 홍고추의 열풍건조시 자외선조사에 따른 유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약의 제거

고추시료	농약성분별 잔류농도 (mg/kg)				
	Endosulfan -alpha	Endosulfan -beta	Cypermethrin	Fenvalerate	Deltamethrin
농약 오염고추	0.403 (100) ²⁾	0.793 (100)	0.128 (100)	0.181 (100)	0.120 (100)
수세고추	0.351 (87.0)	0.745 (94.0)	0.128 (100)	0.131 (72.6)	0.128 (107)
열풍건조 29시간	1.045 (51.8)	3.633 (91.6)	0.608 (95.1)	0.648 (71.5)	0.620 (103)
태양건조	1.581 (78.4)	3.910 (98.6)	0.516 (80.7)	0.430 (47.4)	0.576 (95.8)
열풍건조 ¹⁾ 29시간 + UV 조사 12시간	0.976 (48.4)	3.067 (77.4)	0.562 (87.9)	0.510 (56.2)	0.460 (76.5)
열풍건조 ¹⁾ 29시간 + UV 조사 29시간	0.760 (37.7)	2.018 (53.2)	0.271 (42.4)	0.160 (17.6)	0.288 (48.0)

1) 2) 표 2-18과 같음

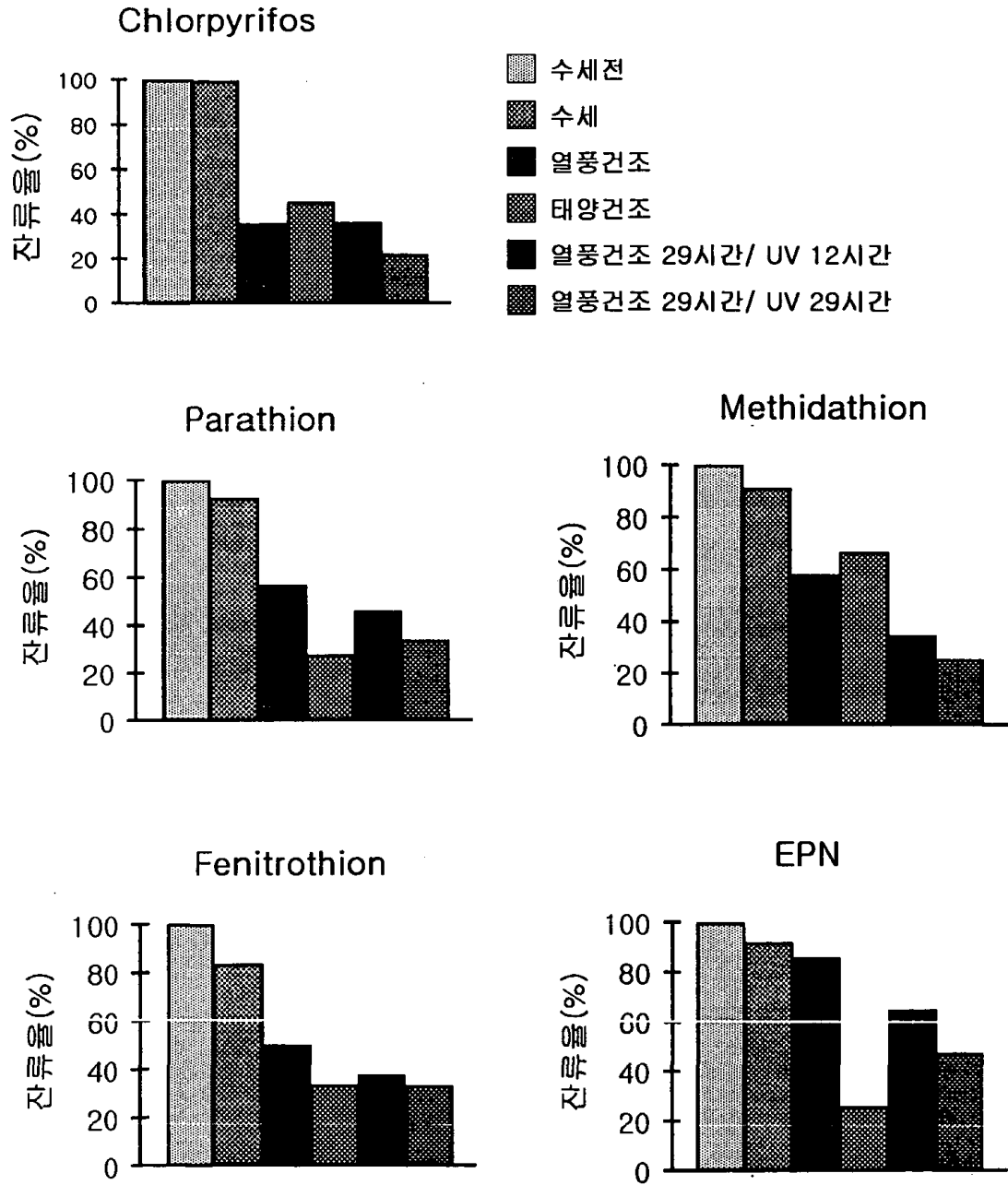


그림 2-4. 생 홍고추의 건조방법에 따른 유기인계 농약의 잔류율

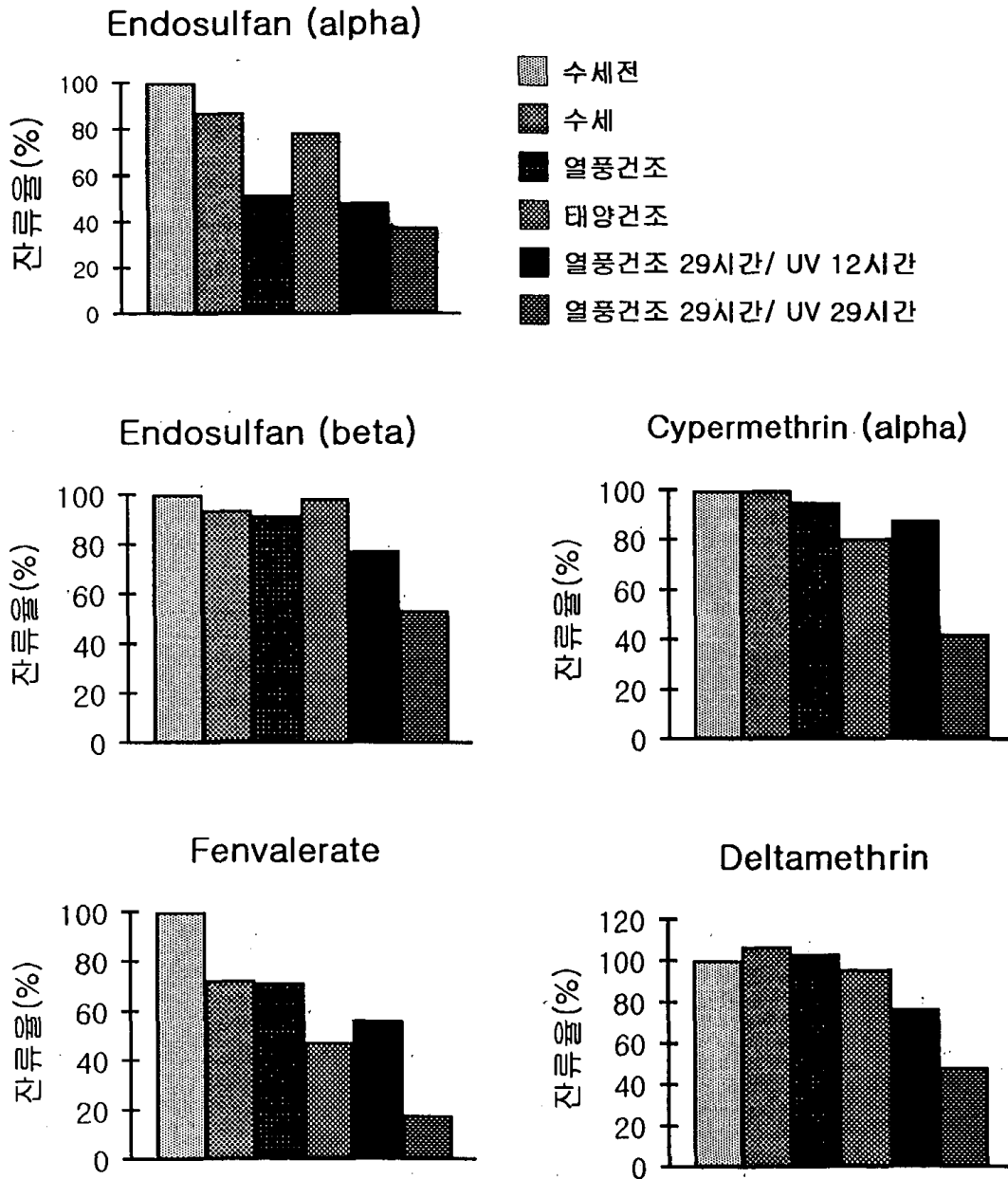


그림 2-5. 생 홍고추의 건조방법에 따른 유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약의 잔류율

제 5 절 고춧가루중 잔류농약의 관리기준의 설정

앞절에서의 연구결과에 근거하여 농약을 최대한으로 제거시킬 수 있는 가공방법을 제안하고 이에 따른 농약의 감소계수를 추정하는 한편 가공공장에서 활용할 수 있는 관리기준치를 제안하고자 하였다.

1. 연구방법

앞절에서 연구한 결과를 토대로 농약의 제거효과를 향상시킬 수 있고 가공공장에서 현실적으로 적용 가능한 방법을 검토하였다. 또한 그에 따른 잔류농약의 감소계수를 추정하였다. 감소계수란 농산물 원료중 잔류농약에 대한 가공산물에서의 잔류량의 비율로서 앞에서의 연구결과를 종합하여 산출하였다. 추정된 감소계수는 가공공장에서 이용할 관리기준치나 규제기관에서 설정해야할 잔류기준치의 산출에 활용하였다.

2. 농약제거를 위한 가공 공정

앞 절에서의 실험결과, 생 홍고추 원료의 세척단계와 건조단계에서 농약잔류량이 확연하게 감소됨을 알 수 있었으며 증기세척 단계에서 소량 제거되는 것으로 나타났다. 생 홍고추 수세액의 산도가 알칼리성일 경우 특히 합성피레스로이드계열의 농약이 효과적으로 제거되었으며 태양건조를 했을 때 열풍건조에 비해서 일반적으로 약간 더 낮은 수준으로 잔류될 것으로 생각된다. 그러나 수세액의 산도를 알칼리성으로 맞춘다거나 태양건조를 하는 것은 대량의 고추를 가공하기에는 현실적으로 어려우므로 여기에서 제안하는 가공공정에 포함시키지 않았다.

고춧가루중 잔류농약을 최소화하기 위해서는 다음의 공정을 따르도록 제안한다. 첫째, 생 홍고추의 수세를 5분 실시한다(고추세척기 사용). 둘째, 열풍건조

기 안에 자외선조사등을 설치하여 건조와 자외선조사를 동시에 하도록 한다. 현재 고춧가루 가공공장에서는 원료로 건조추를 구매하고 있어서 생 홍고추의 취급자체는 전혀 주의를 기울이고 있지 않다. 위생적인 고춧가루의 제조를 위해서는 건조추 구매 시에 수세 후 건조된 것만을 구입하도록 하는 원칙을 두어야 할 것이다.

3. 감소계수의 추정

감소계수의 추정을 위해 앞 절에서 실험한 결과를 정리하였다(표 2-20, 21). 수세방법에서의 차이, 농약오염방법이나 실험오차 때문에 데이터의 변이가 크지만 감소계수를 대략적으로 추정할 수 있었다. 생 홍고추를 5분간 수세할 경우 chlorpyrifos 42.4%, fenitrothion 27.3%, parathion 28.5%, methidathion 29.7%, EPN 31.1%, endosulfan-alpha 13.0%, endosulfan-beta 13.4%, cypermethrin-alpha 18.1%, fenvalerate 42.7%, deltamethrin 29.6% 수준으로 제거되는 것으로 추정된다.

수세고추를 열풍건조하게 되면 수세고추중 잔류량에 대해 chlorpyrifos 52.8%, fenitrothion 53.0%, parathion 38.6%, methidathion 35.9%, EPN 6.6%, endosulfan-alpha 40.5%, endosulfan-beta 2.5%, cypermethrin-alpha 4.9%, fenvalerate 1.5%, deltamethrin 3.3%의 제거율을 가지는 것으로 추정된다.

열풍건조와 자외선조사를 병행하면 열풍건조만 한 고추의 잔류량에 대해 chlorpyrifos 39.0%, fenitrothion 33.9%, parathion 40.7%, methidathion 56.2%, EPN 44.6%, endosulfan-alpha 27.3%, endosulfan-beta 44.5%, cypermethrin-alpha 55.4%, fenvalerate 75.3%, deltamethrin 53.5%의 제거율을 가지는 것으로 추정된다.

표 2-20. 고추의 수세 및 건조에 따른 유기인계 농약의 제거율 산출

처리방법	농약성분 제거율 (%)				
	Chlorpyrifos	Fenitrothion	Parathion	Methidathion	EPN
수세 1.5분	10.7	5.8	-	-	-
수세 3분	9.9	5.8	-	-	-
수세 3분	0.5	16.6	7.1	9.0	8.0
수세 3분 ¹⁾	15.0	7.9	10.7	9.1	9.2
수세 5분	44.5	32.5	-	-	-
수세 5분	46.7	24.3	31.3	31.7	34.0
수세 5분 ¹⁾	36.0	25.2	25.6	27.6	28.2
수세 5분 평균	42.4	27.3	28.5	29.7	31.1
열풍건조 ²⁾	41.8	66.0	-	-	-
열풍건조	63.8	39.9	38.6	35.9	6.6
열풍건조 평균	52.8	53.0	38.6	35.9	6.6
열풍건조/UV³⁾	39.0	33.9	40.7	56.2	44.6

1) 수세 1분과 5분 사이의 잔류율 차이로부터 계산됨.

2) 수세후 고추와 열풍건조후 고추 중의 잔류율 차이로부터 계산됨.

3) 열풍건조만 한 고추와 열풍건조와 자외선조사를 병행한 것의 잔류율 차이로부터 계산됨.

표 2-21. 고추의 수세 및 건조에 따른 유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약의 제거율 산출

처 리 방 법	농약성분 제거율 (%)				
	Endosulfan -alpha	Endosulfan -beta	Cypermethrin -alpha	Fenvalerate	Deltamethrin
수세 3분	13.0	6.0	0	28.4	0
수세 3분 ¹⁾	5.0	0	4.2	3.0	0.9
수세 5분	22.0	26.8	31.1	55.4	43.5
수세 5분 ¹⁾	3.9	0	5.0	29.9	15.6
수세 5분 평균	13.0	13.4	18.1	42.7	29.6
열풍건조²⁾	40.5	2.5	4.9	1.5	3.3
열풍건조/UV	27.3	44.5	55.4	75.3	53.5

1) 2) 3) 표 2-20과 같음.

앞에서 산출한 주요 공정단계별 제거율 값을 근거로 생 홍고추의 수세과정(5분)과 열풍건조/자외선조사를 가공과정에 포함할 경우 고춧가루에 대한 농약의 감소계수를 추정한 결과는 표 2-22, 23과 같다.

고춧가루에 대한 감소계수는 chlorpyrifos 0.149, fenitrothion 0.203, parathion 0.234, methidathion 0.178, EPN 0.321, endosulfan-alpha 0.339, endosulfan-beta 0.422, cypermethrin-alpha 0.313, fenvalerate 0.125, deltamethrin 0.285로 추정되었다.

표 2-22. 고춧가루중 유기인계 잔류농약의 감소계수

처 리 방 법	농약성분 제거율/잔류율 (%)				
	Chlorpyrifos	Fenitrothion	Parathion	Methidathion	EPN
생 홍고추	/100	/100	/100	/100	/100
수세 5분	42.4/57.6	27.3/72.7	28.5/71.5	29.7/70.3	31.1/68.9
(열풍건조	52.8/27.2	53.0/34.2	38.6/43.9	35.9/45.1	6.6/64.4)
열풍건조/UV	39.0/16.6	33.9/22.6	40.7/26.0	56.2/19.7	44.6/35.7
저장·증기세척	10.0/14.9	10.0/20.3	10.0/23.4	10.0/17.8	10.0/32.1
감소계수	0.149	0.203	0.234	0.178	0.321

표 2-23. 고춧가루중 유기염소계 및 합성피레스로이드계 농약의 감소계수

처 리 방 법	농약성분 제거율/잔류율 (%)				
	Endosulfan -alpha	Endosulfan -beta	Cypermethrin -alpha	Fenvalerate	Deltamethrin
생 홍고추	/100	/100	/100	/100	/100
수세 5분	13.0/87.0	13.4/86.6	18.1/81.9	42.7/57.3	29.6/70.4
(열풍건조	40.5/51.8	2.5/84.4	4.9/77.9	1.5/56.4	3.3/68.1)
열풍건조/UV	27.3/37.7	44.5/46.9	55.4/34.7	75.3/13.9	53.5/31.7
저장·증기세척	10.0/33.9	10.0/42.2	10.0/31.3	10.0/12.5	10.0/28.5
감소계수	0.339	0.422	0.313	0.125	0.285

4. 중요관리점 및 허용한계치

고춧가루의 가공과 관련하여 고춧가루 가공공장에서 관리하여야 할 중요관리점으로는 고추원료의 구입단계로 나타났다. 일반적으로 건고추를 구매하게 되므로 생고추를 반드시 수세하고 자외선조사등이 설치된 열풍건조기에서 건조하도록 구입고추의 재배농가에게 권유하여야 할 것이다. 한편 고춧가루 가공공장에서 생 홍고추 또는 건고추 중의 잔류농약을 분석하여 고춧가루가공 원료로 사용해도 좋을 것인지 판단해야 한다.

규제당국에서는 잔류농약규제를 합리적으로 수행하기 위해서는 일차적으로 기준을 적합하게 설정하여야 한다. 현 고추에 대한 기준은 풋고추인지, 생홍고추인지, 또는 건고추, 고춧가루에도 해당되는 지가 매우 모호하다. 여기에서는 현 고추기준을 생고추에 대한 것으로 해석하고 고춧가루에 대해서는 수분함량을 감안하여 적용하리라고 예측하였다. 이에 근거하여 고춧가루 가공공장에서 위해관리를 위해 요구되는 관리기준(한계기준)을 표 2-24에 제시하였다.

현재 Codex에서는 감소계수를 감안하여 농약에 대한 국제기준을 설정하고 있고 가공품에 대한 기준치를 따로 설정하고 있다. 국내에서도 감소계수를 감안하여 고춧가루로 가공되는 생 홍고추에 대한 기준치를 마련해야 할 뿐만 아니라 고춧가루에 대한 기준치도 설정해야 될 것으로 본다. 이와 같은 종류의 자료는 정부차원에서 Codex로 제출할 수 있으며 고추 및 고춧가루에 대한 국제기준치로 채택될 수도 있는 것이다. 표 2-25에 생 홍고추 및 고춧가루에 대한 잔류기준치를 제안하였다.

표 2-24. 고춧가루 가공공장에서 위해관리를 위한 잔류농약의 허용한계치

농 약 성 분	현 고춧기준 (mg/kg)	고춧가루 기준 ¹⁾ (mg/kg)	감소계수	생홍고추 허용치 ²⁾ (mg/kg)	건고추 허용치 ³⁾ (mg/kg)
Chlorpyrifos	0.5	2.5	0.149	1.0	2.0
Fenitrothion	0.1	0.5	0.203	0.2	0.4
Parathion	0.3	1.5	0.234	0.5	1.2
EPN	0.1	0.5	0.321	0.2	0.4
Endosul fan-alpha	1.0	5.0	0.339	1.5	4.0
Endosul fan-beta	1.0	5.0	0.422	1.3	4.0
Cypermethrin-alpha	0.5	2.5	0.313	0.8	2.0
Fenvalerate	1.0	5.0	0.125	2.0	4.0
Deltamethrin	0.2	1.0	0.285	0.3	0.8

¹⁾ 고춧가루의 수분함량 감안

²⁾ 고춧가루 기준에 근거하여 감소계수, 분석상의 안전마진(30%)으로부터 계산됨

³⁾ 증기세척 등에 의한 감소율 10%와 분석상의 안전마진(30%)로부터 계산됨

표 2-25. 고춧가루용 생 홍고추와 고춧가루에 대한 농약잔류기준의 제안

농 약 성 분	현 고추기준 (mg/kg)	조정기준 ¹⁾ (mg/kg)	고춧가루 기준 (mg/kg)
Chlorpyrifos	0.5	3.0	0.3
Fenitrothion	0.1	0.5	0.1
Parathion	0.3	1.0	0.3
EPN	0.1	0.3	0.2
Endosulfan	1.0	2.5	2.0
Cypermethrin-alpha	0.5	1.5	0.7
Fenvalerate	1.0	8.0	0.6
Deltamethrin	0.2	0.7	0.3

¹⁾ 생 홍고추에 대한 제안기준

참고문헌

1. Shim, A.R., Choi, E.H. and Lee, S.R. 1984. Removal of malathion residues from fruits and vegetables by washing processes. Korean J. Food Sci. Technol. 16: 418.
2. Lee, S.R., Mourer, C.R. and Shibamoto, T. 1991. Analysis before and after cooking processes of a trace chlorpyrifos spiked in polished rice. J. Agric. Food. Chem. 39: 906.
3. 박주성, 김복순, 강희곤, 장민수, 조성자, 이은순, 신재영. 1999. 채소류에 잔류하는 유기염소계 농약의 수세와 가열처리에 따른 농도변화에 관한 연구. 서울시보건환경연구원보 35: 145.
4. Lee, M.G. and Lee, S.R. 1997. Elimination of insecticide EPN residues during rice cooking and Kimchi preparation. Foods and Biotechnol. 6:39.
5. 윤채혁, 박우철, 김장억, 김충효. 1997. 초음파 세척기를 이용한 사과와 잔류농약 제거 효과. 한국환경농학회지 16: 255.
6. 식품의약품안전청. 2000. 식품공전 51-108.
7. 농촌진흥청. 1999. 농약사용지침서.
8. 식품의약품안전청. 2000. 식품공전 p. 792.
9. 조성자, 김복순, 김일영, 신기영, 박주성, 홍미선, 정소영, 장민수, 조성에, 박애숙, 강희곤, 김정한, 이강문. 1997. 시중 유통 농산물중의 농약잔류실태조사 (V). 서울시보건환경연구원보 33: 154.
10. 홍무기, 이철원, 최동미, 오창환, 박건상, 황인규, 문재진, 강인호, 장선영. 1996. 식이를 통한 농약섭취량에 관한 연구-과실류 및 그 가공제품 중의 잔류농약. 식품의약품안전본부연보 1: 49.

제 3 장 고춧가루 제조시 중금속의 오염도 분석 및 위해요소 중점관리 기준 설정 (제 2 세부과제)

제 1 절 서 설

고춧가루는 우리의 식생활에 없어서는 안될 조미료이나 예로부터 그 품질 때문에 많은 논란이 있어왔다. 특히 고춧가루에 많은 철분이 혼입되어 많은 사회적 문제를 야기하고있다. 일 년차 연구에서는 시중에 유통 중인 재래 시장산(소규모 생산)고춧가루와 공장산 고춧가루를 수집하여 철분을 포함한 주요 중금속의 함량을 조사하고, 아울러 공장산 고춧가루의 제조공정별 시료의 중금속을 조사하였다. 이 년차 연구에서는 분쇄에 의해 중금속의 함량이 급격히 증가하므로 이를 감소시키는 방안을 모색하기 위해, 롤러 밀의 재질, 고추의 수분함량, 분쇄기의 종류를 달리하여 제조한 고춧가루의 중금속 함량을 조사하여 제조 중 고춧가루에 혼입되는 중금속의 함량을 조사하였다.

제 2 절 유통 고춧가루의 중금속 함량

1. 재료 및 방법

가. 재료

1) 유통 고춧가루

유통중인 고춧가루(시장산, 공장산)을 전국의 7대 도시(서울, 인천, 부산, 울산, 대구, 대전, 광주)와 우편주문으로 1999년 12월부터 2000년 2월 사이에 구입하였다. 시장산 고춧가루는 각 지역별로 3군데의 재래시장 방앗간에서 구입하였으며, 공장산 고춧가루는 대형 마켓을 중심으로 제조사가 중복되지 않도록 하

여 구입하였으며, 일부 시료는 우편주문하여 구입하였다. 구입한 고춧가루는 보통 것(김치 혹은 조미용)과 고운 것(고추장용) 이었다. 구입한 고춧가루의 내역은 표 3-1과 3-2와 같다.

표 3-1. 구입된 고춧가루 시료의 지역별 및 생산방식별 분포

구입지역	고춧가루 시료수		
	재래식 ¹⁾	공장산 ²⁾	구입된 시료수
서울	6	4	10
인천	6	8	14
부산	6	5	11
울산	6	2	8
대구	6	5	11
대전	6	4	10
광주	6	3	9
우편주문	-	6	6
합계	42	37	79

¹⁾ 지역당 3군데의 다른 방앗간에서 보통 것과 고운 것을 구입하였음.

²⁾ 제조회사가 중복되지 않도록 구입하였으며 27개 제조회사의 제품임.

2) 제조공정별 고춧가루

경북지역 소재 3개사에서 각 공정별 시료를 채취하였다. 각사의 제조공정이 부분적으로 다르나 이를 통합하면 그림 3-1과 같다.

표 3-2. 공장산 구입 시료 내역(가나다 순)

제조사	구매지역
경기농산 ¹⁾	울산
경기농산 ¹⁾	울산
괴산농협	대구
금성식품	광주
녹지원	대전
도장 영농조합	광주
(주)두산	서울
매일식품	광주
사임당식품	인천
삼령식품	대구
삼양농수산	인천
신송식품	대전
영양농가공사	부산
영양농원전통식품	우편주문
영천토종밀영농조합	대전
옥천식품	인천
유전종합식품	부산
입암농협	우편주문
주왕산식품	부산
(주)진미농산	인천
청송농산	대구
청학식품	대전
통도상회	부산
푸른솔영농조합	서울
한국상사	서울
함평해보농협	인천
홍신종합농산	서울

¹⁾산지, 상표가 다른 별개의 제품

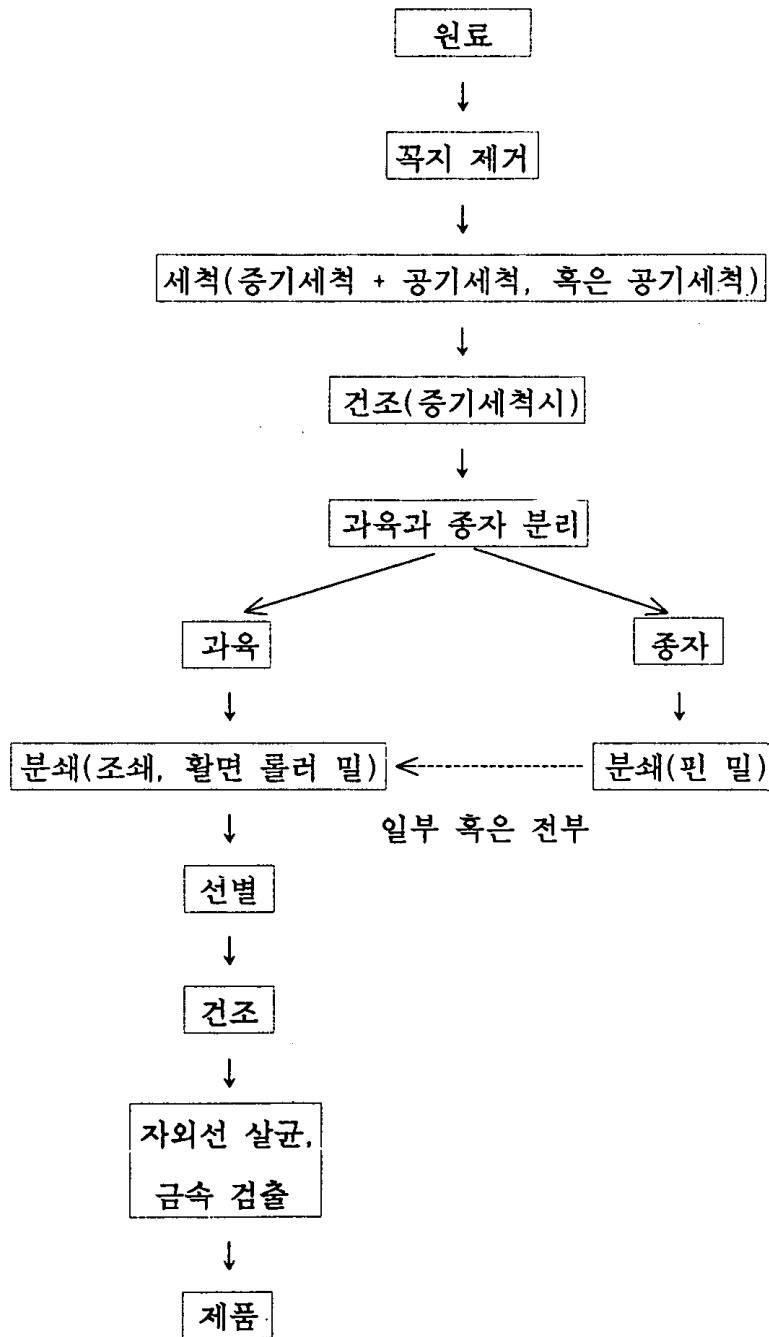


그림 2-1. 고춧가루 제조 공정

나. 분석방법

시료는 냉동고에 보관하면서 사용하였다.

시료분해는 식품공전의 질산-황산을 이용하는 습식회화법⁽¹⁾으로 실시하였다. 총 중금속은 식품공전의 중금속측정법에 의해 실시하였으며 납을 표준용액으로 하였다. 개별 중금속(알루미늄(Al), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 아연(Zn))은 ICP(유도결합 플라즈마)법으로 측정하였다.

수분함량은 130℃에서 1시간 가열하여 측정하였다.

2. 시장산 고춧가루의 중금속 함량

고춧가루의 총 중금속의 함량을 비색법에 의한 식품공전의 방법으로 분석하였으나 용액의 색이 시간에 따라 변하고 재현성이 없어 분석하지 않았으며 대신에 개별 중금속의 함으로 표기하였다.

전국 7개 대도시의 재래시장에서 수집한 고춧가루의 중금속 함량은 표 3-3과 같으며, 이를 지역별로 정리한 결과는 표 3-4, 3-5와 같다. 김치용 고춧가루에서(표 3-4) 제일 많이 함유되어 있는 것은 철분(Fe)으로 76.5 ppm 이었으며 그 다음으로는 망간(Mn)이 34.1 ppm, 알루미늄(Al)이 27.3 ppm, 아연(Zn)이 20.1 ppm, 구리(Cu)가 7.8 ppm으로 많이 함유되어 있었다. 카드뮴(Cd), 크롬(Cr)은 각각 0.16 ppm과 0.63 ppm으로 함유량이 적었다. 이들의 합계인 총 중금속 함량은 166.6 ppm이었다.

같은 지역 내에서도 이들 금속의 함량차이가 많아, 서울의 경우 철분의 함량이 57.7 ppm - 154 ppm의 분포를 보였다. 지역간에도 차이가 있어 평균값으로는 59.1 ppm - 107.7 ppm의 분포를 나타냈으며, 개별 시료에서는 39.2 ppm - 187.2 ppm의 분포를 보였다. 이들 21개 시료의 철분 함량 분포를 그림으로 보면(그림 3-2), 50 ppm - 70 ppm 사이가 제일 많아 11개 시료가 여기에 속했으며 130 ppm 이상을 갖는 것도 2점이 있었다. 중금속 함량 중 철분이 차지하는 비율이 약

표 3-3. 시장산 고춧가루의 중금속 함량¹⁾(건물기준, 단위 : ppm)

시료 ²⁾	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
서울 1C	42.6 (1.0)	0.13 (0.01)	1.37 (0.71)	9.8 (0.1)	154.0 (5.8)	44.8 (0.3)	21.7 (1.1)	274.4
서울 1F	48.1 (0.2)	0.14 (0.01)	0.53 (0.18)	9.9 (0.1)	178.8 (4.0)	48.5 (0.6)	23.0 (1.0)	309.0
서울 2C	16.9 (0.5)	0.04 (0.02)	2.07 (1.13)	10.2 (0.1)	57.7 (3.1)	87.7 (2.1)	23.2 (0.0)	197.8
서울 2F	17.6 (0.6)	0.04 (0.01)	1.22 (0.77)	10.5 (0.2)	63.7 (2.6)	90.2 (2.0)	24.3 (0.8)	207.6
서울 3C	55.7 (0.5)	0.19 (0.01)	0.86 (0.09)	9.5 (0.2)	111.5 (1.2)	25.8 (0.1)	20.0 (0.6)	223.6
서울 3F	51.7 (1.5)	0.17 (0.02)	1.97 (0.63)	9.7 (1.0)	145.2 (31.8)	26.7 (1.3)	20.6 (1.5)	256.0
인천 1C	23.0 (2.7)	0.28 (0.01)	1.02 (0.57)	6.0 (0.0)	60.6 (5.7)	31.9 (0.4)	14.9 (0.6)	137.7
인천 1F	24.0 (1.8)	0.28 (0.01)	1.03 (0.51)	6.1 (0.2)	64.2 (3.5)	32.0 (0.1)	15.4 (0.2)	143.0
인천 2C	32.6 (2.4)	0.39 (0.01)	0.79 (0.12)	6.7 (0.1)	187.2 (0.7)	19.9 (0.1)	17.2 (0.0)	264.8
인천 2F	33.1 (2.0)	0.39 (0.01)	1.74 (0.35)	6.9 (0.4)	191.0 (1.7)	20.0 (0.2)	18.1 (0.2)	271.2
인천 3C	16.4 (1.9)	0.31 (0.01)	0.42 (0.03)	9.3 (1.0)	66.5 (4.4)	30.8 (0.6)	16.1 (1.7)	139.8
인천 3F	16.8 (1.5)	0.34 (0.00)	0.52 (0.16)	8.6 (0.2)	65.1 (0.4)	32.5 (0.3)	15.0 (0.3)	138.9
부산 1C	8.8 (0.6)	0.30 (0.01)	1.45 (0.45)	7.3 (0.6)	51.1 (2.6)	31.3 (0.3)	18.1 (0.9)	118.4
부산 1F	20.4 (0.9)	0.26 (0.01)	1.20 (0.39)	6.8 (0.5)	116.8 (0.7)	23.5 (0.1)	23.7 (0.8)	192.7
부산 2C	30.6 (1.0)	0.26 (0.00)	1.03 (0.31)	8.3 (0.7)	102.5 (0.6)	30.2 (0.4)	20.4 (0.7)	193.3
부산 2F	36.0 (1.4)	0.27 (0.00)	1.77 (0.89)	8.9 (0.9)	128.8 (2.8)	35.2 (0.1)	21.1 (1.6)	232.0
부산 3C	6.7 (0.2)	0.13 (0.01)	0.26 (0.13)	5.6 (0.1)	53.8 (1.3)	14.9 (0.2)	49.1 (0.4)	130.5
부산 3F	7.0 (0.3)	0.13 (0.01)	0.31 (0.07)	5.7 (0.1)	61.8 (0.6)	15.3 (0.0)	49.4 (0.4)	139.6

표 3-3(계속). 시장산 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

시료	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
울산 1C	17.2 (0.8)	0.15 (0.01)	0.43 (0.03)	20.4 (0.1)	57.0 (0.1)	45.9 (0.2)	19.6 (0.3)	160.7
울산 1F	8.3 (0.3)	0.24 (0.01)	0.36 (0.03)	6.0 (0.2)	64.3 (1.2)	30.9 (0.3)	20.6 (0.4)	130.7
울산 2C	16.7 (0.3)	0.20 (0.00)	0.65 (0.13)	7.3 (0.1)	56.3 (2.0)	29.1 (0.8)	17.6 (0.2)	127.9
울산 2F	15.7 (1.4)	0.19 (0.01)	0.46 (0.09)	6.8 (0.0)	66.3 (0.7)	30.6 (0.3)	17.5 (0.2)	137.6
울산 3C	29.8 (0.8)	0.08 (0.00)	0.13 (0.06)	8.4 (0.7)	65.1 (1.7)	18.5 (0.1)	21.6 (1.3)	143.6
울산 3F	31.6 (0.0)	0.13 (0.00)	0.15 (0.03)	8.2 (0.1)	79.6 (1.1)	19.0 (0.1)	20.1 (0.2)	158.8
대구 1C	22.7 (0.5)	0.08 (0.01)	0.24 (0.21)	6.0 (0.3)	67.2 (1.9)	34.5 (0.4)	17.2 (0.6)	147.9
대구 1F	13.0 (0.8)	0.08 (0.00)	0.32 (0.08)	5.6 (0.2)	52.5 (0.7)	29.3 (0.2)	17.5 (0.5)	118.3
대구 2C	24.8 (1.1)	0.16 (0.01)	0.40 (0.19)	4.4 (0.4)	73.1 (1.5)	29.6 (0.2)	15.0 (0.8)	147.5
대구 2F	8.4 (0.5)	0.19 (0.01)	0.21 (0.03)	15.1 (0.3)	61.3 (2.0)	32.8 (0.1)	16.7 (0.4)	134.7
대구 3C	27.9 (24.6)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	7.2 (0.1)	39.2 (4.7)	38.9 (0.9)	17.6 (2.0)	130.8
대구 3F	40.8 (57.8)	0.02 (0.02)	0.47 (0.67)	7.3 (0.1)	81.5 (45.6)	45.0 (9.4)	16.0 (1.3)	191.1
대전 1C	57.8 (4.5)	0.13 (0.01)	0.14 (0.17)	4.1 (0.1)	75.8 (1.0)	19.9 (0.4)	13.9 (2.6)	171.8
대전 1F	54.6 (36.2)	0.10 (0.02)	0.44 (0.34)	6.5 (0.3)	87.9 (17.4)	24.4 (4.4)	15.6 (0.4)	189.5
대전 2C	54.6 (28.9)	0.03 (0.01)	0.23 (0.01)	5.6 (0.1)	102.1 (12.0)	26.8 (0.9)	23.4 (6.3)	212.8
대전 2F	54.4 (36.3)	0.08 (0.01)	0.38 (0.25)	6.8 (0.1)	122.6 (10.1)	31.9 (2.6)	22.4 (0.9)	238.6
대전 3C	8.3 (0.2)	0.06 (0.01)	0.32 (0.11)	6.7 (0.1)	47.8 (6.6)	49.2 (0.1)	19.3 (0.1)	131.7
대전 3F	9.2 (0.8)	0.12 (0.02)	0.74 (0.12)	5.2 (0.2)	67.2 (13.2)	25.8 (1.6)	14.8 (0.9)	123.1

표 3-3(계속). 시장산 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

시료	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
광주 1C	10.9 (0.2)	0.10 (0.01)	0.78 (0.62)	5.3 (0.0)	51.3 (2.4)	28.4 (0.3)	18.1 (0.0)	114.9
광주 1F	10.0 (0.7)	0.10 (0.01)	0.45 (0.03)	5.7 (0.5)	51.7 (4.4)	28.2 (0.4)	18.3 (0.8)	114.5
광주 2C	7.4 (0.9)	0.18 (0.01)	0.34 (0.16)	9.8 (0.8)	52.7 (2.7)	23.0 (0.1)	17.8 (1.2)	111.2
광주 2F	8.2 (0.4)	0.21 (0.00)	0.35 (0.05)	9.2 (0.1)	55.7 (1.2)	22.5 (0.0)	16.6 (0.3)	112.8
광주 3C	63.0 (1.5)	0.14 (0.01)	0.25 (0.04)	5.6 (0.1)	73.3 (2.8)	55.5 (0.5)	19.3 (1.2)	217.1
광주 3F	64.7 (5.3)	0.14 (0.01)	0.59 (0.55)	5.8 (0.4)	102.9 (5.8)	46.6 (2.2)	20.2 (5.5)	240.9

¹⁾2-3 반복 측정된 결과이며 괄호내의 숫자는 표준편차임.

²⁾C : Coarse red-pepper powder(김치 혹은 조미용 고춧가루).

F : Fine red-pepper powder(고추장용 고춧가루).

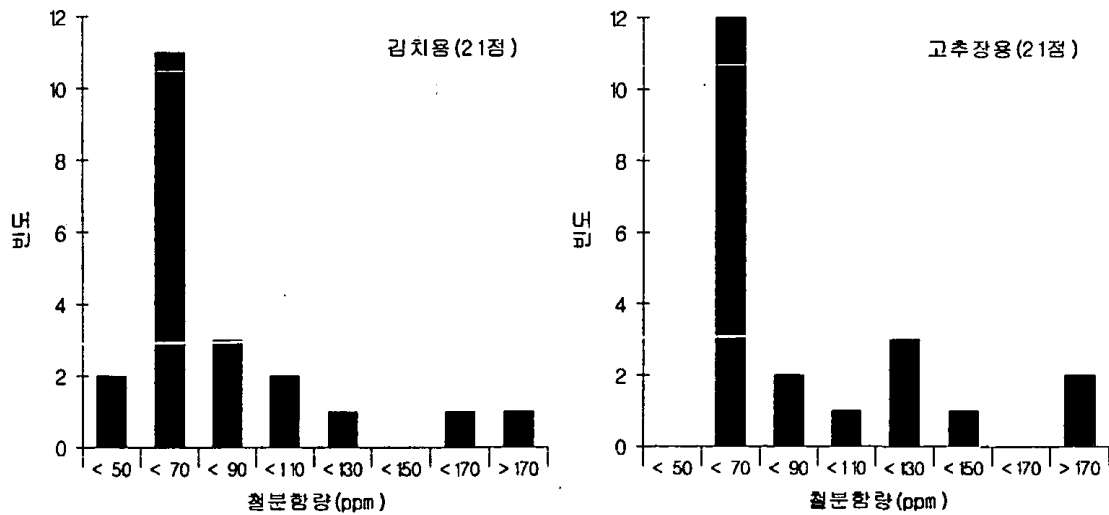


그림 3-2. 시장산 고춧가루의 철분함량 분포도

표 3-4. 시장산 김치용 고춧가루의 중금속 합량 분포¹⁾(건물기준, 단위 : ppm)

지역	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
서울	16.9-55.7 (38.4)	0.04-0.19 (0.12)	0.86-2.07 (1.43)	9.5-10.2 (9.8)	57.7-154.0 (107.7)	25.8-87.7 (52.8)	20.0-23.2 (21.6)	197.8-274.4 (231.9)
인천	16.4-32.6 (24.0)	0.28-0.39 (0.33)	0.42-1.02 (0.74)	6.0-9.3 (7.4)	60.6-187.2 (104.8)	19.9-31.9 (27.5)	14.9-17.2 (16.1)	137.7-264.8 (180.9)
부산	6.7-30.6 (15.4)	0.13-0.30 (0.23)	0.26-1.45 (0.91)	5.6-8.3 (7.1)	51.1-102.5 (69.1)	14.9-31.3 (25.5)	18.1-49.1 (29.2)	118.4-193.3 (147.4)
울산	16.7-29.8 (21.2)	0.08-0.20 (0.14)	0.13-0.65 (0.40)	7.3-20.4 (12.0)	56.3-65.2 (59.5)	18.5-45.9 (31.2)	17.6-21.6 (19.6)	127.9-160.7 (144.0)
대구	22.7-27.9 (25.1)	0.00-0.16 (0.08)	0.00-0.40 (0.21)	4.4-7.2 (5.9)	39.2-73.1 (59.8)	29.6-38.9 (34.2)	15.0-17.7 (16.6)	130.8-147.9 (141.9)
대전	8.3-57.8 (40.2)	0.03-0.13 (0.07)	0.14-0.32 (0.23)	4.1-6.7 (5.5)	47.8-102.1 (75.2)	19.9-49.2 (32.0)	13.9-23.5 (18.9)	131.7-212.8 (172.1)
광주	7.4-63.0 (27.1)	0.10-0.18 (0.14)	0.25-0.78 (0.46)	5.3-9.8 (6.9)	51.3-73.3 (59.1)	23.0-55.5 (35.6)	17.8-19.3 (18.4)	111.2-217.1 (147.7)
전체	6.7-63.0 (27.3)	0.00-0.39 (0.16)	0.00-2.07 (0.63)	4.1-20.4 (7.8)	39.2-187.2 (76.5)	14.9-87.7 (34.1)	13.9-49.1 (20.1)	111.2-274.4 (166.6)

¹⁾최소치-최대치이며 괄호내의 숫자는 평균값임.

표 3-5. 시장산 고추장용 고춧가루의 중금속 함량분포¹⁾(건물기준, 단위 : ppm)

지역	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
서울	17.6-51.7 (39.1)	0.04-0.17 (0.11)	0.53-1.97 (1.24)	9.7-10.5 (10.1)	63.7-178.8 (129.3)	26.7-90.2 (55.1)	20.6-24.3 (22.6)	207.6-309.0 (257.6)
인천	16.8-33.2 (24.6)	0.28-0.39 (0.34)	0.52-1.74 (1.10)	6.1-8.6 (7.2)	64.2-191.0 (106.8)	20.0-32.5 (28.1)	15.0-18.1 (16.2)	138.9-271.2 (184.3)
부산	7.0-36.0 (21.1)	0.13-0.27 (0.22)	0.31-1.77 (1.09)	5.7-8.9 (7.1)	61.8-128.8 (102.5)	15.3-35.2 (24.7)	21.1-49.4 (31.4)	139.6-232.0 (188.1)
울산	8.2-31.6 (18.5)	0.13-0.24 (0.19)	0.15-0.46 (0.32)	6.0-8.2 (7.0)	64.3-79.6 (70.1)	19.0-30.9 (26.8)	17.5-20.6 (19.4)	130.7-158.8 (142.3)
대구	8.4-40.8 (20.7)	0.02-0.19 (0.10)	0.21-0.47 (0.33)	5.6-15.1 (9.3)	52.5-81.5 (65.1)	29.3-45.1 (35.7)	16.0-17.5 (16.7)	118.3-191.1 (147.9)
대전	9.2-54.6 (39.4)	0.08-0.12 (0.10)	0.38-0.74 (0.52)	5.2-6.8 (6.2)	67.2-122.6 (92.6)	24.4-31.9 (27.4)	14.8-22.4 (17.6)	123.1-238.6 (183.8)
광주	8.2-64.7 (27.7)	0.10-0.21 (0.15)	0.35-0.59 (0.46)	5.7-9.2 (6.9)	51.7-102.9 (70.1)	22.5-46.6 (32.4)	16.6-20.2 (18.4)	112.8-240.9 (156.1)
전체	8.2-64.7 (27.3)	0.02-0.39 (0.17)	0.15-1.97 (0.72)	5.2-15.1 (7.7)	51.7-191.0 (90.9)	15.3-90.2 (32.9)	14.8-49.4 (20.3)	112.8-309.0 (180.0)

¹⁾최소치-최대치이며 괄호내의 숫자는 평균값임.

1/2정도이므로, 철분 함유량이 많은 고춧가루일수록 총 중금속 함량도 많았다.

고추장용 고춧가루의 금속 함량도(표 3-5) 김치용 고춧가루와 마찬가지로 철분이 90.9 ppm으로 제일 많이 함유되어 있으며 타 금속의 함량도 김치용 고춧가루와 같은 순서였다. 전체적으로 고추장용의 총 중금속 함량이 180 ppm으로 김치용의 166.6 ppm 보다 많음을 알 수 있었으며 이는 분쇄시간이 길어 분쇄로 인한 중금속의 혼입이 많다는 것을 말해준다. 김치용 고춧가루와 마찬가지로 지역 내, 그리고 지역간에 큰 편차를 보여 철분의 경우 51.7 ppm - 191.0 ppm의 분포를 나타냈다. 이들 분포를 그림으로 보면(그림 3-2), 50 - 70 ppm 사이가 12점으로 제일 많았으며 130 ppm을 넘는 것이 3점이 있었다.

3. 공장산 고춧가루의 중금속 함량

수집한 공장산 김치용 고춧가루는 23점이었으며 고추장용 고춧가루는 14점이었다. 이 중 각 10점은 같은 회사 제품이였다. 각 제품의 중금속 함량은 표 3-6과 같으며 이를 김치용과 고추장용으로 구분한 결과는 표 3-7과 같다.

시장산 고춧가루와 비교하였을 때 철분의 경우 공장산이 김치용은 68.0 ppm, 고추장용은 66.6 ppm으로 시장산의 76.5 ppm과 90.9 ppm보다 낮은 값을 보였다. 다른 중금속의 함량은 시장산보다 약간 높거나 낮았으나 큰 차이를 보이지는 않았다. 전체적인 중금속 함량도 공장산 제품이(김치용 : 151.9 ppm, 고추장용 : 153.6 ppm) 시장산 제품보다(김치용 : 166.6 ppm, 고추장용 : 180.0 ppm) 낮았다. 한편 함량의 분포도 시장산보다 낮아 철분의 경우 최대치의 최소치에 대한 비가 2.3 - 2.4배로, 시장산의 3.7 - 4.8배보다는 낮았다. 총 중금속의 함량 분포에서도 공장산 김치용 고춧가루는 최대치와 최소치의 비가 2.23배, 고추장용이 2.18배인데 비해 시장산은 각각 2.47배와 2.74배이었다. 이는 공장산 제품에 품질 관리가 이루어지고 있다는 것을 말해준다. 흥 등⁽²⁾은 시판 농협 김치용 고춧가루의 철분 함량이 28.6 ppm - 118.9 ppm (평균 49.9 ppm)이라 보고하였다.

표 3-6. 공장산 고춧가루의 중금속 함량¹⁾(건물기준, 단위 : ppm)

시료 ²⁾	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
공장 1C	85.5 (1.9)	0.24 (0.01)	1.11 (0.51)	7.1 (0.1)	84.2 (8.4)	22.7 (0.9)	18.5 (0.6)	219.4
공장 1F	72.8 (2.8)	0.22 (0.00)	0.82 (0.17)	7.4 (0.0)	75.8 (4.3)	34.1 (3.1)	18.8 (0.2)	209.9
공장 2C	75.1 (3.6)	0.13 (0.01)	0.53 (0.13)	6.5 (0.1)	69.7 (2.8)	29.9 (0.4)	22.5 (3.4)	204.4
공장 2F	31.8 (7.9)	0.13 (0.00)	0.89 (0.52)	10.4 (4.9)	88.9 (10.1)	27.6 (0.3)	23.2 (3.2)	182.9
공장 3C	16.7 (3.8)	0.13 (0.04)	0.48 (0.07)	8.3 (0.1)	47.8 (1.9)	24.1 (0.2)	18.0 (1.0)	115.5
공장 3F	11.6 (4.6)	0.12 (0.00)	0.31 (0.13)	7.0 (0.1)	38.9 (1.2)	21.6 (0.1)	17.0 (3.3)	96.5
공장 4C	13.0 (1.1)	0.14 (0.01)	0.39 (0.09)	6.3 (0.1)	46.3 (1.2)	24.8 (0.3)	15.9 (0.2)	106.8
공장 4F	17.6 (2.8)	0.17 (0.01)	0.47 (0.13)	5.5 (0.1)	83.1 (3.3)	29.1 (0.2)	18.0 (0.5)	153.9
공장 5C	12.6 (2.7)	0.15 (0.01)	1.44 (0.26)	7.3 (0.3)	61.0 (3.0)	27.8 (1.3)	16.3 (1.2)	126.6
공장 5F	55.3 (53.9)	0.14 (0.01)	1.98 (1.32)	11.9 (9.0)	77.2 (18.0)	29.2 (0.5)	28.9 (9.5)	204.6
공장 6C	62.1 (16.0)	0.19 (0.02)	0.24 (0.04)	6.2 (0.2)	57.1 (1.4)	26.8 (1.4)	19.7 (1.0)	172.3
공장 6F	49.6 (3.0)	0.21 (0.01)	0.48 (0.22)	7.1 (0.1)	86.2 (1.9)	25.9 (0.6)	22.4 (5.1)	191.9
공장 7C	37.4 (0.4)	0.23 (0.00)	0.47 (0.14)	7.5 (0.1)	54.9 (2.0)	29.2 (0.3)	23.9 (0.6)	153.6
공장 7F	31.6 (2.9)	0.29 (0.00)	0.37 (0.09)	7.7 (0.1)	46.0 (0.4)	28.4 (0.3)	21.3 (1.0)	135.7
공장 8C	28.0 (0.5)	0.21 (0.03)	0.60 (0.24)	5.3 (0.1)	46.4 (1.3)	28.8 (0.4)	17.7 (0.5)	127.0
공장 8F	26.9 (1.0)	0.23 (0.01)	0.63 (0.04)	8.5 (0.1)	48.5 (1.2)	40.8 (0.1)	15.4 (0.1)	141.0

표 3-6(계속). 공장산 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

시료	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
공장 9C	32.2 (8.4)	0.27 (0.00)	1.94 (1.45)	12.5 (0.2)	75.5 (7.8)	24.2 (0.9)	16.1 (9.5)	162.7
공장 9F	17.5 (2.2)	0.20 (0.00)	2.75 (1.77)	8.1 (0.2)	50.4 (4.4)	21.1 (0.8)	12.4 (2.2)	112.5
공장 10C	30.3 (13.0)	0.23 (0.01)	1.15 (1.06)	6.7 (0.1)	49.1 (10.4)	23.9 (0.3)	14.0 (4.7)	125.4
공장 10F	12.6 (6.5)	0.20 (0.01)	0.90 (1.17)	6.6 (0.2)	75.0 (2.4)	26.4 (0.1)	12.0 (2.1)	133.7
공장 11C	9.2 (6.7)	0.10 (0.01)	0.49 (0.40)	6.2 (0.4)	57.8 (1.9)	15.1 (1.0)	11.7 (0.7)	100.6
공장 12C	28.9 (11.4)	0.15 (0.01)	1.09 (18.92)	6.8 (0.1)	76.6 (32.9)	38.6 (0.9)	26.7 (6.0)	178.8
공장 13C	13.0 (2.4)	0.15 (0.03)	1.98 (11.76)	5.1 (0.5)	89.4 (58.1)	25.8 (2.0)	16.7 (1.5)	152.1
공장 14C	9.5 (5.1)	0.23 (0.02)	0.98 (4.80)	6.4 (0.2)	53.1 (23.8)	29.7 (0.6)	15.9 (5.8)	115.8
공장 15C	14.1 (7.9)	0.18 (0.01)	2.21 (1.48)	8.9 (0.1)	87.3 (1.4)	33.5 (0.6)	20.3 (5.8)	166.5
공장 16C	12.7 (1.3)	0.24 (0.01)	1.72 (1.08)	9.0 (0.0)	60.9 (2.9)	29.2 (0.2)	18.8 (4.0)	132.6
공장 17C	16.4 (2.7)	0.21 (0.01)	2.02 (1.79)	6.1 (0.1)	51.6 (4.4)	30.1 (0.2)	12.4 (0.3)	118.8
공장 18C	25.5 (7.7)	0.19 (0.02)	1.50 (1.55)	6.1 (0.1)	50.1 (8.3)	23.9 (1.0)	17.6 (2.4)	124.9
공장 19C	33.0 (4.5)	0.15 (0.02)	2.02 (2.51)	7.0 (0.2)	88.6 (17.9)	25.4 (0.6)	17.6 (0.8)	173.8
공장 20C	42.1 (7.1)	0.15 (0.00)	1.05 (0.38)	6.9 (0.0)	66.2 (2.5)	26.2 (0.5)	15.7 (0.8)	158.3
공장 21C	53.6 (1.4)	0.17 (0.01)	1.60 (0.97)	8.3 (0.4)	112.3 (2.7)	24.3 (0.2)	24.2 (5.6)	224.5

표 3-6(계속). 공장산 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

시료	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
공장 22C	27.4 (20.2)	0.14 (0.01)	2.14 (0.53)	7.7 (0.4)	87.8 (2.4)	25.2 (0.1)	18.7 (0.6)	169.1
공장 23C	29.3 (5.1)	0.08 (0.01)	1.56 (1.36)	6.9 (0.0)	90.7 (7.3)	19.1 (0.3)	15.9 (3.1)	163.5
공장 24F	10.4 (1.7)	0.18 (0.02)	0.20 (0.50)	6.1 (0.1)	51.2 (1.1)	30.0 (0.7)	12.3 (3.1)	110.4
공장 25F	29.9 (9.1)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	9.4 (0.1)	69.5 (4.1)	28.0 (0.3)	19.1 (5.0)	155.9
공장 26F	16.1 (0.4)	0.10 (0.01)	0.03 (0.01)	8.1 (0.1)	64.7 (1.4)	30.8 (0.4)	23.2 (0.2)	143.0
공장 27F	48.2 (42.6)	0.02 (0.01)	0.18 (0.08)	5.9 (0.1)	77.1 (9.8)	24.5 (1.8)	22.0 (1.4)	177.9

¹⁾2-3 반복 측정된 결과이며 괄호내의 숫자는 표준편차임.

²⁾C : Coarse red-pepper powder(김치 혹은 조미용 고춧가루).

F : Fine red-pepper powder(고추장용 고춧가루).

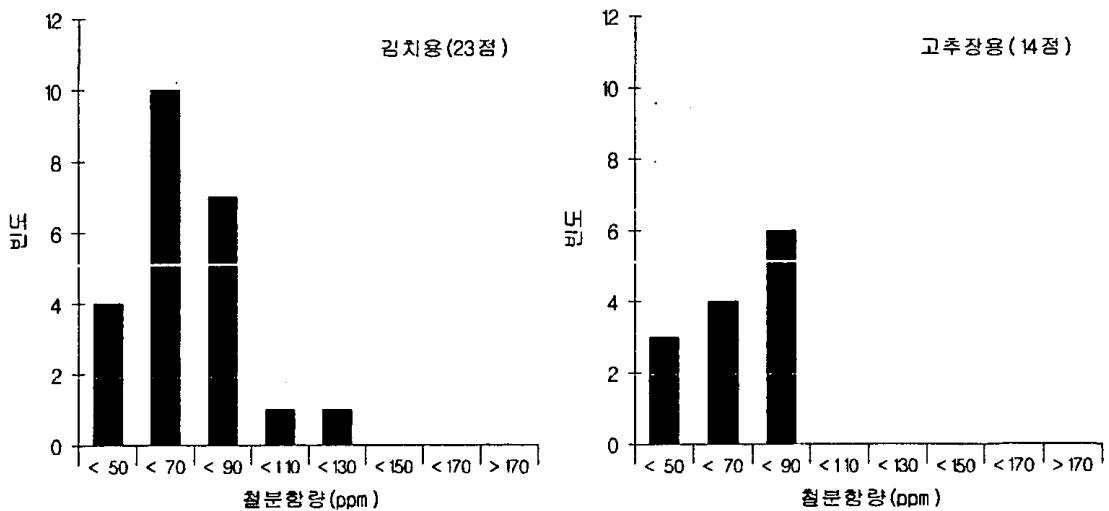


그림 3-3. 공장산 고춧가루의 철분함량 분포도

표 3-7. 공장산 고춧가루의 중금속 합량분포¹⁾(건물기준, 단위 : ppm)

종류	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total
김치용	9.2-85.5 (30.8)	0.08-0.27 (0.18)	0.24-2.21 (1.25)	5.1-12.5 (7.2)	46.3-112.3 (68.0)	15.1-38.6 (26.5)	11.7-26.7 (18.0)	100.6-224.5 (151.9)
고추장용	10.4-72.8 (30.9)	0.01-0.29 (0.16)	0.01-2.75 (0.72)	5.5-11.9 (7.8)	38.9-88.9 (66.6)	21.1-40.8 (28.4)	12.0-28.9 (19.0)	96.5-209.9 (153.6)

¹⁾최소치-최대치이며 괄호내의 숫자는 평균값임.

개별 공장산 고춧가루의 철분함량 분포를 그림으로 보면(그림 3-3), 김치용은 50 ppm - 70 ppm 사이가 10점으로 제일 많았으며 대부분 90 ppm 이하였고, 고추장용은 70 ppm - 90 ppm 사이가 제일 많았으나 모두 90 ppm 이하였다.

4. 공정 단계별 고춧가루의 중금속 함량

고춧가루 공장 세 곳에서 공정 단계별로 시료를 채취하여 분석한 결과는 표 3-8과 같다. 각 공장마다 채택하고 있는 공정이 다르고 중간 단계에서의 시료의 채취 여부가 다르기 때문에 각 공정 단계가 일치하지는 않으므로 원료, 세척 후, 분쇄 후, 완제품의 4단계의 결과만을 표에 실었다. 일부 공장은 공기세척과 증기세척을 다 채택하고 있으나 일부 공장은 공기세척만을 하고 있었다. 여기서 세척 후란 각기의 세척공정을 거친 후 분쇄에 들어가기 전을 뜻한다. 완제품은 분쇄 후 전자석 철분제거장치와 자외선 살균장치를 거친 후 포장하기 직전의 시료를 뜻한다.

한편, 여기서 채취한 고춧가루는 반드시 같은 배치의 원료 고추에서 생산된 것이라고는 볼 수 없다. 왜냐하면 투입된 고추의 흐름을 정확히 추적하여 시료를 채취하기 어렵기 때문이다. 다만 공정에 따른 경향을 보기에는 충분할 것으로 여겨진다.

철분함량을 보면 A공장 1차 시료의 경우 원료에서의 함량이 27.4 ppm에서 완제품의 함량이 53.8 ppm으로, 2차 시료의 경우 34.7 ppm에서 60.1 ppm으로 증가하였으며, B공장 1차 시료의 경우 37.5 ppm에서 52.8 ppm으로, 2차 시료의 경우 44.5 ppm에서 62.2 ppm으로 증가하였으며, C공장의 경우도 34.7 ppm에서 63.9 ppm으로 증가하였다. 이를 공정 단계별로 보면 세척과정을 거친 후에는 원료와 함량의 차이가 없으나, 회사별로 다소 차이는 있지만 분쇄과정에 의해 제일 많이 증가하는 것을 알 수 있었다. A공장 1차 시료의 경우, 원료가 27.4 ppm의 철분을 함유하고 있었으며 세척 후에는 31.1 ppm, 분쇄 후에는 50.2 ppm, 완제품

표 3-8. 공정별 고춧가루의 중금속 함량¹⁾(건물기준, 단위 : ppm)

공정	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total	
A공장	원료	7.2 (1.1)	0.07 (0.02)	0.55 (0.27)	6.0 (0.0)	27.4 (0.5)	66.3 (0.5)	14.5 (1.0)	122.0
	세척 후	5.2 (0.9)	0.09 (0.01)	0.68 (0.38)	7.2 (0.2)	31.1 (0.8)	25.6 (0.4)	16.9 (1.7)	86.8
	분쇄 후	6.3 (0.8)	0.07 (0.01)	0.68 (0.29)	7.4 (0.0)	50.2 (1.7)	30.6 (0.1)	18.2 (0.2)	113.5
	1차 완제품	11.3 (6.4)	0.07 (0.01)	0.75 (0.24)	7.5 (0.1)	53.8 (0.6)	31.0 (0.4)	19.1 (0.1)	123.5
	분쇄 전 종자	8.3 (3.2)	0.11 (0.01)	0.78 (0.35)	8.7 (0.2)	59.4 (3.0)	40.7 (1.3)	22.4 (1.6)	140.4
	분쇄 후 종자	12.3 (0.8)	0.13 (0.02)	0.84 (0.30)	9.3 (0.1)	106.3 (2.9)	38.7 (0.1)	26.7 (0.7)	194.3
	원료	4.6 (0.6)	0.14 (0.02)	0.66 (0.30)	7.8 (0.1)	34.7 (1.2)	51.3 (0.5)	15.5 (0.2)	114.7
	세척 후	3.7 (2.1)	0.02 (0.02)	0.73 (0.24)	4.6 (0.0)	23.4 (0.7)	23.6 (0.5)	10.0 (0.0)	66.1
	분쇄 후	7.0 (0.9)	0.01 (0.01)	1.90 (1.31)	5.2 (0.0)	41.3 (0.2)	27.8 (0.6)	12.8 (0.1)	96.0
	2차 완제품	8.8 (2.8)	0.15 (0.01)	0.84 (0.09)	7.3 (0.1)	60.1 (1.4)	29.8 (0.7)	16.3 (0.4)	123.3
분쇄 전 종자	5.0 (1.7)	0.07 (0.01)	0.66 (0.26)	6.8 (0.1)	66.5 (19.8)	35.8 (0.7)	17.4 (1.0)	132.2	
분쇄 후 종자	19.1 (0.6)	0.05 (0.01)	0.89 (0.19)	8.1 (0.0)	80.1 (2.0)	30.1 (0.2)	23.0 (0.4)	161.3	

표 3-8(계속). 공정별 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

공정	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Total	
B공장	원료	9.4 (2.3)	0.12 (0.01)	0.66 (0.19)	6.6 (0.1)	37.5 (0.5)	19.8 (0.3)	17.5 (0.6)	91.6
	세척 후	14.9 (4.6)	0.11 (0.01)	0.73 (0.36)	6.6 (0.1)	37.9 (4.7)	26.7 (0.3)	17.4 (0.6)	104.3
	1차 분쇄 후	11.4 (4.0)	0.13 (0.01)	0.75 (0.23)	5.9 (0.1)	47.2 (4.2)	22.5 (0.4)	15.7 (0.3)	103.6
	완제품	14.6 (0.4)	0.04 (0.01)	0.81 (0.41)	7.0 (0.2)	52.8 (0.0)	23.9 (0.2)	16.4 (0.5)	115.6
B공장	원료	9.3 (1.2)	0.07 (0.01)	0.17 (0.00)	7.0 (0.2)	44.5 (0.6)	25.8 (0.3)	22.5 (3.8)	109.3
	세척 후	18.0 (11.8)	0.07 (0.01)	0.47 (0.01)	7.1 (0.2)	51.6 (3.0)	24.3 (1.0)	22.8 (0.4)	124.3
	2차 분쇄 후	19.0 (3.7)	0.08 (0.02)	0.59 (0.03)	7.8 (0.0)	59.1 (1.4)	23.9 (0.2)	17.3 (0.5)	127.8
	완제품	29.5 (12.5)	0.09 (0.03)	0.52 (0.04)	8.0 (0.2)	62.2 (0.8)	24.8 (0.2)	19.6 (1.6)	144.7
C공장	원료	8.2 (0.8)	0.10 (0.01)	0.44 (0.10)	6.2 (0.1)	34.7 (1.6)	31.9 (0.5)	21.7 (0.8)	103.2
	세척 후	9.1 (3.0)	0.11 (0.01)	0.61 (0.18)	5.3 (0.0)	36.9 (0.7)	31.6 (0.7)	16.9 (0.2)	100.5
	분쇄 후	9.4 (0.9)	0.09 (0.02)	0.92 (0.30)	6.8 (0.8)	54.0 (4.0)	28.2 (0.2)	19.4 (0.8)	118.8
	완제품	12.7 (1.5)	0.09 (0.01)	0.90 (0.34)	6.5 (0.4)	63.9 (0.4)	29.6 (0.1)	22.8 (2.7)	136.5

¹⁾2-3 반복 측정된 결과이며 괄호내의 숫자는 표준편차임.

에는 53.8 ppm을 함유하고 있었다. 다른 금속은 공정 단계별로 증가 혹은 감소하여 제조 중의 증가여부를 명확히 알 수 없었다. 특이한 것은 철분제거장치를 통과하여도 철분 함량이 감소하기보다는 오히려 증가한다는 것이다. 이는 철분 제거장치의 대부분이 전자석에 의한 것이고 부착된 철분을 자주 제거해주지 않는다면 오히려 더 혼입이 될 수 있다는 것을 보여준다.

일부 공장에서(A, C 공장) 세척 후 총 중금속의 함량이 원료보다 낮게 나타났는데, 이는 세척에 의해 고추 표면에 묻은 중금속이 세척되었기 때문이기도 하지만 앞서 언급한대로 시료로 채취한 고춧가루가 같은 배치의 고추로 제조된 것이 아님으로 세척의 효과 만이라고는 단정할 수는 없다. 한편, 이들 공장 제품의 중금속 함량은 표 3-7의 수집된 공장산 제품의 평균값보다 낮은 값을 보였다.

고추 종자의 철분 함량이 59.4 ppm에서 66.5 ppm으로 원료 고추 전체보다 약 2배정도 많음을 알 수 있었으며, 종자를 핀 밀로 분쇄할 때 철분이 많이 혼입됨을 알 수 있었다. A공장 1차 시료의 경우 분쇄로 59.4 ppm에서 106.3 ppm으로, 2차 시료의 경우 66.5 ppm에서 80.1 ppm으로 증가하였다. 고추의 종자는 과육과 분쇄되는 정도가 다르고 고춧가루 제조시 종자의 혼입량이 제품마다 다르기 때문에 분쇄 전에 과육과 분리한 후 일부 혹은 전부를 핀 밀로 조쇄하고 이를 다시 과육과 합쳐 롤러 밀로 분쇄하고 있다.

5. 결론

- 가. 조사한 중금속 중 철분이 제일 많이 함유되어(40% 이상) 있었으며, 그 다음으로는 망간, 알루미늄, 아연, 구리 순 이었고 크롬과 카드뮴의 함량은 적었다.
- 나. 시장산 고춧가루의 중금속 함량은 지역에 따라, 그리고 개별 시료에 따라 큰 차이를 보여 철분함량은 김치용이 39.2 ppm - 187.2 ppm(평균 76.5

ppm), 고추장용이 51.7 ppm - 191.0 ppm(평균 90.9 ppm)의 분포를 나타냈다.

- 다. 공장산 고춧가루도 중금속 함량이 시료에 따라 차이를 보여 철분함량은 김치용이 46.3 ppm - 112.3 ppm(평균 68.0 ppm), 고추장용이 38.9 ppm - 88.9 ppm(평균 66.6 ppm)의 분포를 나타냈다.
- 라. 그러나, 공장산 고춧가루의 중금속 분포(최대치와 최소치의 비 : 2.18 - 2.23)가 시장산(2.47 - 2.73)보다 적었으며, 이는 공장 제품에 품질관리가 이루어지고 있음을 말해준다.
- 마. 시장산 고춧가루 중 김치용 고춧가루의 총 중금속 함량은 평균값으로 166.6 ppm, 고추장용은 180.0 ppm이었으며, 공장산은 김치용이 151.9 ppm, 고추장용이 153.6 ppm이었다.
- 바. 제조 공정 중에서는 분쇄에 의해 중금속 함량이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 철분함량은 철분제거장치에 의해 효과적으로 감소되지 않음을 알 수 있었다.

제 3 절 고춧가루의 중금속 함량 경감기술 개발

일년 차 연구결과, 고춧가루의 중금속 함량은 분쇄에 의해 크게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 2년 차 연구에서는 이를 감소시킬 수 있는 방안을 찾는 데 주안점을 두었으며, 이를 위해 1)건고추의 수분함량을 달리하여 분쇄하고, 2)기존의 롤러 밀의 주 재질인 주물과 비교적 최근에 보급된 스텐레스 스틸 재질로 된 분쇄기를 비교하고, 3)기존 롤러 밀과 칼날 형태의 커팅 밀로 분쇄를 하여 이들 방법을 비교하였다.

1. 재료 및 방법

가. 재료

안동지역의 한 농가에서 재배하고 열풍건조한 고추를 구입하여 사용하였다. 건고추의 수분함량 조절은(12.5%, 15%, 17%) 계산된 양의 물을 고추에 가한 후 밀봉된 비닐봉지에 2일 보관하여 수분평형이 이루어지게 하여 실시하였다.

나. 건고추의 분쇄 및 분석방법

건고추의 분쇄는 롤러 밀과 칼날 타입의 커팅 밀로 하였다. 롤러 밀 분쇄는 경북과 대구지역의 3군데 방앗간에서 실시하였으며, 롤의 재질은 주물(2 곳)과 스텐레스 스틸(3 곳)이었다. 건고추를 먼저 조쇄 롤(coarse roll)에 15회 통과시킨 후 활면 롤(smooth roll)에 10회 통과시켰으며 매 5회 통과 후마다 시료를 채취하였다. 롤러 밀 통과 후 멍쳐진 고춧가루는 무딘 날이 장착된 분쇄기(Knifetec 1095 Sample Mill, Foss Tecator, Sweden)로 2초간 회전시켜 분산시켰다. 커팅 밀에 의한 분쇄는 가정용 분쇄기(FM 909T, 신한일전자주식회사, 한국)로 실험실에서 실시하였다.

분쇄한 고춧가루의 입도는 100 g의 고춧가루를 20메시체(850 μm), 40메시체

(425 μm), 60메시체(250 μm)가 장착한 진탕체(Model AS200, Retsch GmbH & Co., Germany)로 3분간 진탕하여 사별한 후 측정하였다.

고춧가루의 색도는 색도색차계(Model JS 555 Color Difference Meter, Color Techno System, Tokyo, Japan)로 측정하였다. 고춧가루 반죽의 색도는 고춧가루에 물을 가해 수분함량을 70%로 조절한 후 24시간 방치하여 고춧가루를 충분히 수화시킨 다음 위의 색도색차계를 이용하여 측정하였다. 이때 고춧가루반죽이 미생물에 의해 변질되는 것을 막기 위해 물에 0.02%의 NaN_3 를 첨가하였다. 모든 색도 측정은 3반복 측정하였다.

중금속 함량은 한국기초과학지원연구원(대전)에 의뢰하여 ICP로 측정하였다.

건고추와 고춧가루의 수분함량은 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열하여 측정하였다.

2. 건고추의 수분함량과 롤러 밀의 재질, 통과 횟수에 따른 고춧가루의 입도

건고추의 수분함량과 롤러 밀의 재질, 통과 횟수에 따른 중금속의 함량을 차이를 알아보기 위해 고추의 수분함량을 12.5%, 15%, 17%로 조절한 후 시중에서 많이 사용하고 있는 주물 롤과 스텐레스 스틸 롤러 밀로 분쇄하였다.

분쇄한 고춧가루를 진탕체로 사별한 후 입도 계산은 표 3-9와 표 3-10의 예시와 같이 하였다. 표 3-9는 100 g의 고춧가루를 진탕체로 사별한 후 20메시체, 40메시체, 60메시체 위에 남아있는 고춧가루와 60메시체를 통과한 것의 무게분포이다.

롤러 밀의 통과횟수가 많을수록 고춧가루의 입자가 작아지는 것을 알 수 있으며, 60 메시를 통과하는 고운 가루는 활면 롤을 거칠 때 많이 증가하는 것을 알 수 있었다(표 3-9). 여기에 나타난 입자의 분포를 단순화하기 위해 20메시체 위에 남은 고춧가루에는 4를 곱하고, 40메시체, 60메시체 위에 남은 가루, 60메시체를 통과한 가루의 무게에 각각 3, 2, 1를 곱하고 이들을 합하여 최종입도로 하였다. 표 3-10은 표 3-9의 결과로 계산한 입도이다. 입자가 큰 것이 많이 포

함될수록 최종입도는 커지게 되며 가루의 입자가 고을수록 이 숫자는 작게된다.

표 3-9. 입도 분포 예시(15% 수분함량의 고추를 주물 롤로 분쇄한 경우)

롤의 종류	통과 횟수	고춧가루의 무게(g)				총무게 (g)
		20메시이상	40메시이상	60메시이상	60메시통과	
조쇄 롤	5회	20.12	41.20	19.39	19.42	100.13
	10회	1.92	34.60	38.98	25.36	100.86
	15회	1.57	25.23	46.07	27.17	100.04
활면 롤 ¹⁾	5회	0.26	22.98	35.65	41.09	99.98
	10회	0.31	15.87	38.69	45.18	100.05

¹⁾활면 롤 분쇄는 조쇄 롤을 15회 통과시킨 후 연속하여 실시하였음.

표 3-10. 입도 계산 예시¹⁾(표 3-9 결과로 계산한 것)

롤의 종류	통과 횟수	고춧가루의 입도				최종입도 (합계)
		20메시이상	40메시이상	60메시이상	60메시통과	
조쇄 롤	5회	80.48	123.6	38.78	19.42	262.3
	10회	7.68	103.8	77.96	25.36	214.8
	15회	6.28	75.69	92.14	27.17	201.3
활면 롤	5회	1.04	68.94	71.3	41.09	182.4
	10회	1.24	47.61	77.38	45.18	171.4

¹⁾20메시(850 μ m) 이상은 4롤, 40메시(425 μ m) 이상은 3롤, 60메시(250 μ m) 이상은 2롤, 60메시 통과는 1롤 곱한 것이며 최종입도는 이들 곱을 모두 합한 숫자임.

위와 같이 계산하여 룰의 재질과 투입한 건고추의 수분함량, 밀의 통과횟수에 따른 고춧가루의 입도를 보면 표 3-11과 같다. 룰의 재질에 따라서는 입도가 크게 차이가 나지 않은 것으로 나타났으나 분쇄기에 투입되는 건고추의 수분함량에 따라서는 입도가 차이가 나타나 수분함량이 많을수록 초기에 분쇄가 잘 되지 않는 것으로 나타났다. 주물 룰의 경우 12.5%의 고추는 5회 통과 후 264.5의 입도를 보였는데, 15%에서는 292, 17%에서는 335.3의 입도를 보여 수분함량이 클수록 분쇄된 고춧가루에는 큰 입자가 많이 포함됨을 알 수 있다. 스텐레스 스틸의 룰에서도 마찬가지였다. 그러나 계속 분쇄가 진행될수록 투입되는 건고추의 수분에 관계없이 입도는 비슷해지는 양상을 보여 조쇄 룰을 15회 통과했을 때 입도는 207.9-229.6의 분포를 보였고, 활면 룰을 10회 통과한 후의 입도는 164.9-179.5의 값을 보였다.

표 3-11. 룰의 재질과 건고추의 수분함량, 통과 횟수에 따른 고춧가루의 입도

룰의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수				
		조쇄 룰			활면 룰	
		5회	10회	15회	5회	10회
주물	12.5	264.6	233.6	213.8	192.6	179.5
	15	292.0	228.5	207.9	185.1	174.8
	17	335.3	243.9	221.9	196.3	176.5
스텐레스 스틸	12.5	282.1	232.6	215.5	185.9	177.1
	15	299.0	242.9	218.9	182.8	164.9
	17	315.1	257.1	229.6	184.9	173.7

3. 분쇄조건에 따른 중금속의 함량과 고춧가루의 색도

건고추의 수분함량, 룰의 재질, 분쇄 횟수에 따른 중금속 함량의 결과는 표 3-12와 같다.

가. 건고추의 수분함량과 룰의 재질에 따른 중금속의 함량

먼저 건고추의 수분함량과 룰의 재질에 따른 중금속의 함량을 보면, 중금속의 종류에 따라 다른 결과를 보여, Al, Fe, Mn의 함량은 투입된 건고추의 수분함량이 높을수록 적게 나타났으나 다른 금속에서는 별다른 차이점을 발견할 수 없었다(표 3-12). Aluminum의 경우, 주물 룰로 12.5%의 건고추를 분쇄하면 9.6-20.8 ppm을 보였는데, 15% 건고추는 8.8-12.0 ppm, 17% 건고추는 6.6-8.8 ppm의 값을 보였다. 가장 관심이 많은 철분의 경우도 주물 룰로 분쇄할 때 12.5% 건고추는 68.8-124.1 ppm, 15% 건고추는 56.6-90.7 ppm, 17% 건고추는 44.7-74.9ppm으로 확연히 차이가 남을 알 수 있었다. 스텐레스 스틸 룰에서도 같은 경향을 발견할 수 있었다. 망간도 수분함량이 높을수록 함량이 낮게 나타났으나 Al이나 Fe와 같이 뚜렷하지는 않았다.

총 중금속의 함량(표 3-13)도 건고추의 수분함량이 높을수록 적었으며 이는 총 중금속 함량에서 철분, 알루미늄, 망간 등이 차지하는 비율이 크기 때문이다. 주물 룰로 12.5% 수분을 갖는 건고추를 분쇄하면 총 중금속의 함량이 126.9-196.1 ppm 이었는데 반해, 15% 건고추는 114.5-153 ppm, 17% 건고추는 95.8-129.3 ppm 이었다. 스텐레스 스틸로 된 룰에서도 마찬가지였다. 따라서 고춧가루의 중금속을 낮추기 위해서는 가급적 분쇄기에 투입되는 고추의 수분함량이 높이는 것이 좋다고 하겠다. 더 높은 수분함량을 갖는 고추로 분쇄하면 이보다 더 중금속의 함량을 낮출 수는 있다고 여겨지나 지나치게 수분이 많은 고추는 보관상의 문제 때문에 무한정 높일 수는 없을 것이다.

중금속의 함량을 낮추기 위해 건고추의 수분함량을 높이면 고춧가루 제품의

표 3-12. 분쇄정도에 따른 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

중금속	물의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수				
			조쇄 률			활면 률	
			5회	10회	15회	5회	10회
Al	주물	12.5	9.6	13.6	14.2	17.6	20.8
		15	8.8	9.4	10.9	12.0	11.8
		17	6.6	7.9	8.5	7.8	8.8
	스텐레스 스틸	12.5	9.9	11.8	14.4	17.6	18.3
		15	8.1	10.2	11.6	16.1	15.2
		17	7.9	9.1	10.5	13.7	16.0
Cd	주물	12.5	0.075	0.075	0.076	0.072	0.081
		15	0.076	0.075	0.077	0.074	0.078
		17	0.074	0.085	0.077	0.078	0.077
	스텐레스 스틸	12.5	0.070	0.076	0.081	0.083	0.080
		15	0.074	0.076	0.083	0.070	0.079
		17	0.073	0.077	0.075	0.081	0.109
Cr	주물	12.5	0.79	0.85	0.74	0.74	0.76
		15	0.75	0.84	0.87	0.81	0.92
		17	0.92	1.94	0.97	1.05	0.93
	스텐레스 스틸	12.5	0.91	1.01	1.05	1.68	2.13
		15	0.80	0.89	0.99	1.43	1.64
		17	0.89	1.17	1.13	1.62	1.69
Cu	주물	12.5	8.1	8.4	8.2	7.9	8.4
		15	9.9	8.3	9.2	9.0	9.2
		17	7.8	8.4	8.7	8.3	9.1
	스텐레스 스틸	12.5	7.3	7.5	7.4	8.0	8.0
		15	7.1	7.6	7.5	7.5	7.6
		17	7.3	7.5	7.4	7.4	7.4
Fe	주물	12.5	68.8	73.0	81.4	95.6	124.1
		15	56.6	62.3	76.4	89.2	90.7
		17	44.7	54.1	60.7	74.9	73.5
	스텐레스 스틸	12.5	65.7	79.2	88.4	113.6	116.4
		15	54.4	72.2	75.9	92.8	100.2
		17	50.9	60.6	69.2	82.8	86.8

표 3-12(계속). 분쇄정도에 따른 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위: ppm)

중금속	물의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수					
			조쇄 물			활면 물		
			5회	10회	15회	5회	10회	
Mn	주물	12.5	19.0	19.1	20.1	19.4	20.0	
		15	17.9	18.2	19.1	18.6	19.3	
		17	16.6	16.7	17.2	16.9	17.0	
	스텐레스	12.5	17.6	18.0	18.3	19.7	19.1	
		15	16.7	18.3	18.3	18.7	19.0	
		17	16.2	16.8	17.1	17.8	17.9	
	Ni	주물	12.5	0.45	0.49	0.48	0.58	0.52
			15	0.37	0.44	0.43	0.45	0.48
			17	0.44	2.84	0.67	0.51	0.56
스텐레스		12.5	0.49	0.55	0.58	0.76	0.89	
		15	0.40	0.47	0.52	0.74	0.63	
		17	0.48	0.56	0.55	0.66	0.75	
Zn		주물	12.5	19.9	20.1	20.8	22.0	21.1
			15	19.9	19.8	20.3	19.8	20.3
			17	18.5	19.1	22.8	18.3	19.0
	스텐레스	12.5	19.3	19.6	19.0	21.2	22.1	
		15	17.3	21.0	19.4	20.4	21.0	
		17	18.5	18.9	19.3	19.9	20.9	
	As	주물	12.5	0.043	0.037	0.050	0.050	0.061
			15	0.026	0.021	0.031	0.032	0.033
			17	0.028	0.035	0.032	0.032	0.038
스텐레스		12.5	0.042	0.040	0.041	0.043	0.044	
		15	0.029	0.026	0.046	0.033	0.038	
		17	0.033	0.045	0.044	0.056	0.058	
Pb		주물	12.5	0.14	0.13	0.14	0.17	0.25
			15	0.20	0.14	0.15	0.14	0.17
			17	0.11	0.51	0.17	0.25	0.26
	스텐레스	12.5	0.15	0.19	0.21	0.19	0.32	
		15	0.28	0.20	0.20	0.23	0.22	
		17	0.12	0.17	0.12	0.20	1.63	

표 3-13. 분쇄정도에 따른 고춧가루의 총 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

물의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수				
		조쇄 롤			활면 롤	
		5회	10회	15회	5회	10회
주물	12.5	126.9	135.8	146.2	164.1	196.1
	15	114.5	119.5	137.5	150.1	153.0
	17	95.8	111.6	119.8	128.1	129.3
스텐레스	12.5	121.5	138.0	149.5	182.9	187.4
스틸	15	105.2	131.0	134.5	158.0	165.6
	17	102.4	114.9	125.4	144.2	153.2

수분함량이 같이 높아져 유통상의 문제를 일으킬 것으로 생각되나 분쇄시 발생하는 열에 의해 제조 중에 상당히 건조되는 것으로 나타났다(표 3-14). 초기 수분의 차이가 4.5% 이었으나 분쇄에 의해 이 차이가 조쇄 롤로 5회 분쇄 후에는 1.4-1.7%, 활면 롤 10회 분쇄 후에는 0.9-1.0%로 낮아져 유통 중에 문제는 야기하지 않을 것으로 보인다. 그러나 KS 규격상 수분의 함량이 13%이하이므로 일부 제품은 건조가 필요하다.

표 3-14. 분쇄정도에 따른 고춧가루의 수분함량(단위 : %)

물의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수				
		조쇄 롤			활면 롤	
		5회	10회	15회	5회	10회
주물	12.5	12.8	11.9	11.8	11.6	11.6
	15	14.3	13.2	12.6	12.5	12.4
	17	14.5	13.5	12.5	12.6	12.5
스텐레스	12.5	13.0	12.6	12.2	12.1	11.8
스틸	15	13.7	12.9	13.0	12.5	12.3
	17	14.4	13.4	13.1	13.2	12.8

나. 분쇄정도에 따른 중금속의 함량

분쇄정도에 따른 중금속 함량을 보면 중금속의 종류에 따라 달라서 주물 룰의 경우, Al, Fe의 함량이 분쇄에 의해 많이 증가하였다(표 3-12). 주물 룰로 12.5%의 고추를 분쇄한 결과, Al의 함량이 조쇄 룰 5회 통과시에는 9.6 ppm 이었으나 활면 룰 10회 통과 후에는 20.8 ppm으로 크게 증가하였다. 수분이 많은 15%, 17% 고추도 그 양이 12.5% 고추보다는 적었으나 증가하기는 마찬가지였다. 15% 고추는 8.8 ppm에서 11.8 ppm으로, 17% 고추는 6.6 ppm에서 8.8 ppm으로 증가하였다. 철분도 마찬가지여서 12.5% 고추에서는 68.8 ppm에서 124.1 ppm으로 크게 증가하였으나, 15%에서는 56.6 ppm에서 90.7 ppm으로, 17%에서는 44.7 ppm에서 73.5 ppm으로 다소 적게 증가하였다.

스텐레스 스틸 룰은 주물 룰보다 더 많은 중금속의 함량이 분쇄에 의해 증가하였다. 알루미늄, 크롬, 철, 망간, 니켈, 아연의 함량이 분쇄함에 따라 증가하였으나 다른 중금속에서는 변화가 뚜렷하지 않았다. 철분을 보면 12.5% 고추의 경우 65.7 ppm에서 116.4 ppm으로, 15% 고추는 54.4 ppm에서 100.2 ppm으로, 17% 고추는 50.9 ppm에서 86.8 ppm으로 분쇄정도에 따라 증가하였다.

총 중금속의 함량도 분쇄횟수에 의해 증가하여(표 3-13), 주물 룰 경우 12.5% 고추는 126.9 ppm에서 196.1 ppm으로, 15% 고추는 114.5 ppm에서 153 ppm으로, 17% 고추는 95.8 ppm에서 129.3 ppm으로 증가하였다.

이런 경향은 입도와 중금속 함량과의 상관계수를 보면 더욱 뚜렷해진다(표 3-15). 상관계수는 표 3-11의 고춧가루의 입도와 표 3-12의 개별 중금속의 함량, 표 3-13의 총 중금속의 함량의 결과로 계산한 것으로, 시료로 사용한 전체 고춧가루와 각 수분함량(12.5%, 15%, 17%)의 고추로 제조한 고춧가루만을 대상으로 한 것이다. 주물 룰로 제조한 고춧가루의 경우, 가루의 입도와 알루미늄, 철분, 총 중금속의 함량이 높은 상관관계를 보였다. 특히 전체보다는 수분별 시료에서 더 높은 관계를 보여 Al은 $-0.889 \sim -0.975$, Fe은 $-0.889 \sim -0.933$,

총 중금속은 -0.918 ~ -0.987의 값을 보였다. 스텐레스 스틸 롤 밑에서는 높은 상관관계를 보여주는 중금속이 더 많아 알루미늄, 크롬, 철, 망간, 니켈, 총 중금속의 함량이 분쇄에 의해 비례적으로 증가함을 알 수 있었다.

표 3-15. 고춧가루의 입도와 중금속 함량과의 상관관계

롤의 재질	중금속	전체 고추	12.5% 건고추	15% 건고추	17% 건고추
주물	Al	-0.509	-0.975	-0.929	-0.894
	Cd	-0.193	-0.355	-0.199	-0.291
	Cr	0.093	0.541	-0.796	0.025
	Cu	-0.177	-0.085	0.460	-0.854
	Fe	-0.752	-0.889	-0.926	-0.933
	Mn	-0.406	-0.745	-0.836	-0.761
	Ni	0.072	-0.792	-0.952	0.037
	Zn	-0.304	-0.845	-0.381	-0.155
	As	-0.386	-0.787	-0.655	-0.772
	Pb	-0.116	-0.740	0.639	-0.293
	Total	-0.724	-0.918	-0.918	-0.987
스텐레스 스틸	Al	-0.905	-0.968	-0.953	-0.943
	Cd	-0.494	-0.925	-0.114	-0.695
	Cr	-0.826	-0.844	-0.917	-0.952
	Cu	-0.560	-0.844	-0.758	-0.049
	Fe	-0.873	-0.966	-0.991	-0.989
	Mn	-0.792	-0.904	-0.941	-0.995
	Ni	-0.818	-0.894	-0.886	-0.925
	Zn	-0.780	-0.770	-0.779	-0.916
	As	-0.484	-0.542	-0.420	-0.976
	Pb	-0.342	-0.739	0.590	-0.597
	Total	-0.885	-0.961	-0.991	-0.981

다. 분쇄 정도에 따른 고춧가루 색도의 변화

분쇄에 따른 고춧가루의 색을 색도색차계로 측정한 결과는 표 3-16과 같다. L(lightness, 명도)값은 시료의 밝은 정도를 나타내며 숫자가 클수록 밝다는 것을 의미하며, a(redness)값은 적색도를 나타내며 숫자가 클수록 붉으며, b(yellowness)는 황색도를 나타내며 역시 숫자가 클수록 시료가 노랗다는 것을 의미한다. a/b는 황색도에 대한 적색도로 고춧가루의 붉은 정도를 a값보다 더 육안관찰과 유사하게 표현하는 값이라고 한다⁽³⁾

분쇄에 따른 색도를 보면, 분쇄가 많이 될수록 L, a, b값 모두 높아졌다. 건 고추의 수분함량에 따라서는 L값만이 수분함량이 높은 고추에서 약간 낮게 나타났다. a와 b는 일정한 경향이 없었다. a/b값은 분쇄가 많이 되어 입자의 크기가 작을수록 감소하였다. 조쇄 물을 5회 통과하면 이 값이 1.63-1.74이었는데 활면 롤 10회 통과한 후에는 1.55-1.66으로 감소하였다. 즉 붉은 정도가 감소하였다. 이는 육안관찰에서도 마찬가지였다.

투입된 건고추의 수분함량에 따른 a/b값을 보면, 수분이 낮은 12.5% 고추는 분쇄가 진행될수록 많이 감소하였으나(주물 롤은 1.73에서 1.55로, 스텐레스 롤은 1.69에서 1.63으로), 수분이 많은 17% 경우에는 감소 폭이 적었거나(1.67에서 1.61로, 주물 롤) 오히려 약간 증가하였다(1.63에서 1.70으로, 스텐레스 롤).

홍과 배⁽³⁾는 고춧가루는 대부분 수화를 시킨 후 먹게되므로 고춧가루로 물반죽하여 색을 측정하는 것이 더 좋은 판단 지표가 된다고 하였다. 또 이렇게 하면 입도차이에서 오는 오차를 줄일 수 있다고 하였다. 표 3-19는 고춧가루로 70% 수분을 갖는 반죽을 만들어 색도를 측정한 결과이다. 반죽을 하면 고춧가루 상태일 때보다 전반적으로 L, a, b값이 모두 감소하였다. 그러나 a/b값은 오히려 1.55-1.73에서 1.79-2.10으로 증가하였다. 주물 롤과 스텐레스 스틸 롤사이에서는 차이를 발견할 수 없었으며, 고춧가루 상태와 달리 15% 고추로 제조한

표 3-16. 롤러 밀 분쇄정도에 따른 고춧가루의 색도

색	롤의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수					
			조쇄 롤			활면 롤		
			5회	10회	15회	5회	10회	
L (lightness)	주물	12.5	37.1	38.7	40.4	42.7	43.8	
		15	37.0	38.5	39.9	41.9	43.6	
		17	36.3	37.2	38.7	41.1	41.9	
	스텐레스	12.5	37.1	38.5	39.3	40.0	41.0	
		스틸	15	36.4	37.8	38.4	40.1	41.0
		17	35.8	36.1	36.9	39.6	40.3	
a (redness)	주물	12.5	35.9	38.0	39.3	40.3	40.4	
		15	36.6	38.8	39.5	41.1	41.6	
		17	35.8	37.8	38.5	41.0	41.4	
	스텐레스	12.5	36.0	38.6	39.1	41.4	41.7	
		스틸	15	36.3	38.9	39.8	41.9	42.4
		17	35.7	37.7	38.9	42.0	42.6	
b (yellowness)	주물	12.5	20.8	22.1	23.5	25.2	26.1	
		15	21.4	22.7	23.9	25.4	26.6	
		17	21.5	22.3	23.4	25.2	25.8	
	스텐레스	12.5	21.4	22.6	23.3	24.9	25.7	
		스틸	15	22.2	23.1	23.7	25.4	26.1
		17	21.9	22.3	23.0	25.3	25.8	
a/b	주물	12.5	1.73	1.72	1.68	1.60	1.55	
		15	1.72	1.72	1.66	1.63	1.57	
		17	1.67	1.70	1.65	1.63	1.61	
	스텐레스	12.5	1.69	1.71	1.68	1.66	1.63	
		스틸	15	1.64	1.68	1.67	1.65	1.63
		17	1.63	1.70	1.69	1.67	1.66	

표 3-17. 롤러 밀 분쇄정도에 따른 고춧가루 반죽(70% 수분)의 색도

색	롤의 재질	건고추 수분 (%)	통과 횟수				
			조쇄 롤			활면 롤	
			5회	10회	15회	5회	10회
L (lightness)	주물	12.5	28.5	29.2	29.5	30.0	30.0
		15	26.5	27.3	28.1	28.0	28.6
		17	27.7	28.3	28.5	29.5	30.5
	스텐레스	12.5	27.0	27.9	28.2	28.1	28.2
		15	26.1	26.8	27.0	27.9	28.3
		17	27.5	28.0	28.5	29.2	29.7
a (redness)	주물	12.5	33.3	34.2	34.4	34.5	34.5
		15	37.1	37.7	38.7	39.1	38.8
		17	35.2	36.0	36.0	36.8	35.2
	스텐레스	12.5	33.3	34.3	34.4	35.3	35.6
		15	36.6	37.5	37.3	38.0	38.3
		17	34.3	34.9	35.4	36.9	37.4
b (yellowness)	주물	12.5	17.5	18.3	18.6	18.8	19.3
		15	18.0	18.4	19.1	19.1	19.4
		17	17.4	18.0	18.1	18.7	18.5
	스텐레스	12.5	17.4	17.8	18.3	18.6	18.8
		15	17.4	18.0	18.0	18.6	18.9
		17	16.8	17.3	17.7	18.7	19.1
a/b	주물	12.5	1.91	1.87	1.86	1.84	1.79
		15	2.07	2.05	2.03	2.05	2.00
		17	2.02	2.00	2.00	1.98	1.91
	스텐레스	12.5	1.92	1.93	1.88	1.90	1.90
		15	2.10	2.09	2.07	2.05	2.03
		17	2.03	2.02	2.00	1.98	1.96

고춧가루가 2.00-2.10으로 붉은 정도가 제일 컸다. 분쇄가 많이 되면 고춧가루 상태일 때와 마찬가지로 a/b값은 약간 감소하였다.

4. Cutting mill로 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량과 색도

롤러 밀에 의한 분쇄에서 주물이나 스텐레스 스틸 롤 모두에서 중금속의 함량이 증가(특히 철분)하는 것으로 나타나, 서로 금속이 맞닿는 롤러 밀 방식으로는 중금속의 함량을 크게 낮추는 것은 어렵다는 것을 알 수 있었다. 따라서 금속과 고추가 서로 직접 접촉하여 분쇄하는 커팅 밀로 건고추를 분쇄하여 보았다(표 3-18).

여기서도 롤러 밀에서와 마찬가지로 건고추의 수분함량이 높을수록 분쇄가 잘 되지 않음을 알 수 있었다. 건고추의 수분이 12.5%일 때 30초, 90초 분쇄 후 입도가 각각 296.7과 247.7이었으며, 15%일 때는 330.9와 279.9, 17%에서는 361.7과 312.7의 입도를 보였다. 이 수치는 롤러 조쇄 밀로 5회 분쇄한 것(표 3-11)과 비슷한 수준이다.

중금속의 함량을 보면 건고추의 수분함량이나 분쇄시간과는 무관하게 나타남을 알 수 있었다. 다만 알미늄의 함량이 분쇄시간이 길 때 다소 높은 것으로 나타났다. 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량을 표 3-12와 표 3-13에 있는 롤러 조쇄 밀을 5회 통과한 고춧가루와 비교해보면(입도가 유사함으로) 상당히 그 함량이 적은 것을 알 수 있었다. 특히 알미늄, 철, 아연, 망간, 니켈, 납의 함량이 낮았다. 철분의 함량이 롤러 밀로 5회 분쇄하였을 때 44.7-68.8 ppm(표 3-12)이었는데 여기서는 36.0 ppm이었다. 총 중금속의 함량은 커팅 밀이 평균 82.5 ppm으로 조쇄 롤을 5회 통과한 것의 95.8 ppm - 126.9 ppm보다 훨씬 낮았다.

따라서 커팅 밀로 분쇄하면 고춧가루의 중금속 함량을 대폭 낮출 수 있을 것으로 여겨진다. 아울러 6개 시료의 측정치가 비슷함으로 이들의 평균값은 고추

표 3-18. 컷팅 밀로 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

건고추 수분 (%)	분쇄 시간 (초)	입도	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	As	Pb	Total
12.5	30	296.7	4.6	0.080	0.93	6.5	35.0	15.2	0.76	16.4	0.028	0.105	79.6
	90	247.7	5.6	0.077	0.65	7.1	36.3	15.5	0.33	17.7	0.024	0.093	83.4
15	30	330.9	5.9	0.080	0.82	7.0	36.7	15.3	0.40	17.0	0.023	0.078	83.3
	90	279.9	7.8	0.074	0.92	7.0	38.0	15.7	0.44	17.8	0.029	0.107	87.9
17	30	361.7	3.4	0.079	0.68	6.8	34.6	15.6	0.38	17.0	0.019	0.077	78.6
	90	312.7	5.1	0.071	0.95	7.0	35.5	16.3	0.42	16.6	0.030	0.076	82.0
평균			5.4	0.077	0.82	6.9	36.0	15.6	0.45	17.1	0.026	0.089	82.5

자체의 중금속 함량이라 할 수 있을 것이다. 홍고추로 중금속을 측정한 결과를 보면⁽⁴⁾, Cd는 0.1 ppm, Cu는 5.7 ppm, Mn은 17.8 ppm, Zn은 20.1 ppm, As는 0.087 ppm, Pb는 0.093 ppm으로 보고되어(홍고추를 시료로 한 것이므로 수분함량을 85%라 보고 건물기준으로 계산한 것임), 본 실험에서의 결과와 비슷하였다.

그러나 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량이 낮더라도 고춧가루 선택의 제일 기준은 색이므로 롤러 밀로 분쇄한 고춧가루의 색과 비교해 볼 필요가 있을 것이다. 표 3-19는 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루의 색도와 70% 수분에서의 색도이다. 여기서의 고춧가루의 입도가 롤러 밀의 5회 분쇄한 것들과 유사하므

표 3-19. 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루의 입도와 색도

건고추 수분 (%)	분쇄 시간 (초)	입도	고춧가루의 색도				고춧가루 반죽 (70% 수분)의 색도			
			L	a	b	a/b	L	a	b	a/b
12.5	30	296.7	39.9	32.3	23.1	1.40	26.2	38.3	18.1	2.12
	90	247.7	38.5	36.4	23.1	1.58	26.3	38.0	18.2	2.09
15	30	330.9	41.4	30.1	23.7	1.27	25.7	36.8	17.7	2.08
	90	279.9	38.2	35.1	22.7	1.55	26.4	38.1	18.3	2.08
17	30	361.7	41.8	25.8	23.5	1.10	24.5	36.2	16.9	2.14
	90	312.7	36.8	32.8	21.5	1.53	26.0	37.9	18.0	2.11

로 이들 고춧가루와 고춧가루 반죽의 색도와(표 3-16, 3-17) 비교해보면, 고춧가루 상태에서의 색도는 커팅 밀에 의한 고춧가루가 롤러 밀에 의한 것보다 명도(L)와 황색도(b)는 다소 높고 붉은 정도(a)는 다소 낮은 것으로 나타났으나

a/b는 훨씬 낮았다. 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루는 a/b값이 1.10-1.58로 조쇄 롤로 5회 분쇄한 고춧가루의 1.63-1.73보다 훨씬 낮았다. 육안으로 관찰해도 조쇄 롤로 분쇄한 고춧가루가 더 붉게 보였다. 이것은 롤러 밀에서는 마찰작용으로 고추가 비틀어지면서 고추에 함유된 색소가 흘러나와 종자를 둘러싸므로 노란색을 감추게 되나, 커팅 밀에서는 단순 파쇄 작용으로 종자의 색이 그대로 노출되기 때문이다. 그러나 고춧가루를 물반죽으로 하여 측정한 결과, 이 두 그룹간에는 별 차이가 없어 a/b값이 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루는 2.08-2.14, 조쇄 롤로 분쇄한 고춧가루는 1.91-2.1이었다. 고춧가루를 식품에 사용할 때는 수화를 시킴으로 커팅 밀로 분쇄한 고춧가루를 사용한다면 기존 고춧가루와 색도 면에서 큰 차이 없이 증금속의 섭취를 줄일 수 있을 것으로 여겨진다.

5. 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하여 분쇄한 고춧가루의 증금속 함량과 색도

커팅 밀로 건고추를 분쇄하면 증금속의 함량이 낮고 고춧가루 반죽의 색도도 기존의 롤러 밀로 분쇄한 것과 대등한 결과를 가지나 고춧가루 상태에서의 붉은색 정도가 낮아 소비자의 선호도가 낮을 가능성이 많다고 여겨진다. 따라서 이를 보완하는 방안으로 건고추를 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하여 분쇄하고 이의 증금속 함량과 색도를 비교해 보았다(표 3-20, 3-21). 아울러 고추 전체와 씨를 제거한 과육만으로도 분쇄하여 이들을 비교하였다.

분쇄방법 중 '조쇄 + 활면'은 고운 고춧가루(고추장용)를 제조하기 위해 롤러 밀의 조쇄 롤과 활면 롤을 병용한 것이며 각 롤러의 통과횟수는 통제되지 않았다. '조쇄 5회'는 조쇄 롤을 5회 통과한 것이며, '조쇄 5회 + 커팅 밀 180초'는 앞의 '조쇄 + 활면' 분쇄한 고춧가루와 유사한 입도를 가진 고춧가루를 제조하기 위해 조쇄 롤을 5회 통과한 고춧가루를 실험실에서 180초 동안 커팅 밀로 분쇄한 것이었다. 하지만 입도분포 조사결과 다소 차이가 있었다(181.4 대 231.3). '커팅 밀 30초'는 '조쇄 롤을 5회' 통과한 고춧가루와 유사한 입도를

표 3-20. 주물 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하여 분쇄한 고춧가루의 중금속 함량(건물기준, 단위 : ppm)

고추 부위	분쇄방법	입도	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	As	Pb	Total
전체	조쇄 + 활면 ¹⁾	181.4	10.7	0.060	0.76	8.8	177.5	21.9	0.55	21.8	0.081	0.31	242.5
	조쇄 5회	303.6	11.3	0.062	0.45	6.5	96.5	19.4	0.44	19.3	0.038	0.29	154.3
	조쇄 5회+커팅 밀 180초	231.3	10.4	0.064	0.48	6.8	96.4	20.2	0.50	21.0	0.048	0.29	156.2
	커팅밀 30초	309.7	4.7	0.067	0.67	6.8	48.1	16.1	0.52	19.0	0.031	0.35	96.3
	커팅밀 210초	235.9	5.2	0.061	0.30	18.0	45.7	16.0	0.38	24.5	0.033	0.72	110.9
과육	조쇄 + 활면	160.5	18.5	0.054	1.27	10.3	145.9	17.1	0.58	21.7	0.050	0.32	215.8
	조쇄 5회	367.5	7.3	0.060	0.31	4.8	48.5	12.7	0.35	16.4	0.052	0.52	91.0
	조쇄 5회+커팅 밀 240초	196.0	7.2	0.061	0.66	4.9	49.2	12.2	0.45	16.5	0.052	0.57	91.8
	커팅밀 30초	324.8	6.9	0.043	0.30	4.6	35.6	13.0	0.42	14.9	0.046	0.12	75.9
	커팅밀 270초	206.5	6.5	0.048	0.71	5.2	35.4	11.8	0.45	16.2	0.048	0.19	76.5

¹⁾ 롤러 밀을 이용하여 고추장용 고춧가루로 분쇄한 것.

가진 고춧가루를 제조하기 위함이었다고, ‘컷팅 밀 210초’는 ‘조쇄 + 활면’ 혹은 ‘조쇄 5회 + 컷팅 밀 180초’ 처리한 고춧가루와 유사한 고춧가루를 제조하기 위함이었다. 결과적으로 ‘조쇄 5회’와 ‘컷팅 밀 30초’는 입도가 303.6과 309.7로 비슷하였으며, ‘조쇄 5회 + 컷팅 밀 180초’와 ‘컷팅 밀 210초’는 입도가 231.3과 235.9로 유사하였다. 과육만으로 분쇄한 고춧가루도 마찬가지로이며 분쇄시간을 고추 전체 때와 약간 다르게(240초와 270초) 조절하였다. 분쇄정도를 육안으로 판단하면서 조절한 결과 처리간에 의도대로 정확히 일치하지는 않았으나 상호 비교 가능하다고 판단되었다.

우선 과육은 고추 전체보다 분쇄가 잘 되지 않는 것으로 나타났다. 같은 조건일 때, 즉 ‘조쇄 5회’ 통과나 ‘컷팅 밀 30초’의 경우 모두 과육으로 제조한 고춧가루의 입도가 367.5와 324.8로 고추 전체일 때의 303.6과 309.7보다 컸다. 또한 중금속 함량을 보면 과육이 고추 전체보다 적은 것으로 나타났다. 이는 종자에 무기질이 과육보다 더 많이 들어있다는 것을 의미하며 제 2 절의 결과(표 3-8)와도 일치하는 것이다.

분쇄 방법별 중금속의 함량을 보면 여기서도 컷팅 밀에 의해서는 중금속이 혼입되지 않는 것을 알 수 있었다. 고추 전체의 경우 철분 함량이 ‘조쇄 5회’ 한 것이나 ‘조쇄 5회 + 컷팅 밀 180초’ 처리한 것 모두 96.5 ppm, 96.4 ppm으로 거의 같았으며, 과육 만을 분쇄했을 때도 마찬가지로 각각 48.5 ppm과 49.2 ppm이었다. 또한 컷팅 밀로만 분쇄했을 때도 분쇄시간이 길어져도 철분 함량은 48.1과 45.7 ppm(고추 전체), 35.6과 35.4 ppm(과육)로 별 차이가 없었다. 따라서 중금속의 혼입은 앞서와 마찬가지로 롤러 밀로 분쇄할 때만 일어난다는 것을 알 수 있었다. 총 중금속의 함량을 보아도 컷팅 밀에 의해서는 증가하지 않는다는 것을 알 수 있어, 고추 전체의 경우 ‘조쇄 5회’와 ‘조쇄 5회+컷팅 밀 180초’ 하였을 때의 함량이 각각 154.3 ppm과 156.2 ppm이었다. 과육도 91.0 ppm과 91.8 ppm으로 별 차이가 없었다. 그러나 롤러 밀만 사용하여 제조한 고춧가루는

총 중금속의 함량이 고추 전체시 242.5 ppm, 과육만 분쇄했을 때 215.8 ppm으로 입도가 작은 것을 감안하더라도 상당히 많았다.

고춧가루의 색조를 보면(표 3-21) 일반적으로 고춧가루 상태에서는 고추 전체와 과육 간에 큰 차이가 없었으나 물반죽에서는 과육 만을 분쇄하였을 때가 명도인 L 값과 황색도를 나타내는 b 값이 낮게 나타났다. 붉은 정도를 나타내는 a/b 값은 월등히 과육에서 높게 나타나 2.34-2.53이었으며 고추 전체는 1.94-2.08이었다. 이는 종자의 황색이 포함되지 않기 때문일 것이다.

분쇄 방법별로 색도를 보면 보통 고춧가루 범주에 들어가며 같은 입도를 보이는 '조쇄 5회'와 '컷팅 밀 30초'를 비교하였을 때, 고춧가루 상태에서 '조쇄 5회'는 a와 a/b가 각각 34.7과 1.61로 '컷팅 밀 30초'의 29.9와 1.27보다 높아 롤러 밀로 분쇄한 것이 더 붉었다. 그러나 물반죽에서는 a/b가 2.05와 2.08로 별 차이가 없었다. 고운 고춧가루라 할 수 있는 '주물 5회 + 컷팅 밀 180초'와 '컷팅 밀 210초'를 비교하면 고춧가루 상태(a/b가 1.69와 1.70)나 물반죽(a/b가 2.03과 2.12) 모두에서 별 차이가 없음을 알 수 있었다.

과육으로 만든 고춧가루에서도 같은 경향을 나타내었으며 특히 보통 고춧가루로 조분쇄할 때도 컷팅 밀(컷팅 밀 30초)로 분쇄한 것이 a와 a/b가 31.3과 1.61로 롤러 밀로 분쇄한 것(조쇄 5회)의 29.7과 1.58보다 오히려 붉은 정도가 조금 더 높았다. 이는 종자가 없기 때문에 컷팅 밀로 조분쇄하여도 붉은 정도가 고추 전체 때처럼 감소하지 않기 때문이다. 물반죽도 같은 경향을 나타내어 '컷팅 밀 30초'는 a/b값이 2.42로 '조쇄 5회'의 2.34보다 높아 붉은 정도가 더 컸다.

따라서 고춧가루의 중금속 함량과 색조를 고려하여 분쇄 방법을 결정한다면 다음과 같이 권장할 수 있을 것이다. 고추 전체를 분쇄하여 보통고춧가루(김치용 혹은 조미용)고춧가루를 만들하고자 하면 롤러 밀과 컷팅밀을 혼용하고, 고운 고춧가루(고추장용)를 제조하고자 하면 롤러 밀과 컷팅 밀을 혼용하거나 컷팅

표 3-21. 주물 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하여 분쇄한 고춧가루의 입도와 색도

고추 부위	분쇄방법	입도	고춧가루의 색도				고춧가루 반죽 (70% 수분)의 색도			
			L	a	b	a/b	L	a	b	a/b
전체	조쇄 + 활면 ¹⁾	181.4	38.2	41.3	24.7	1.67	27.1	35.9	18.5	1.94
	조쇄 5회	303.6	34.7	34.7	21.5	1.61	25.8	35.8	17.5	2.05
	조쇄 5회 + 커팅 밀 180초	231.3	36.9	39.8	23.5	1.69	26.8	37.0	18.2	2.03
	커팅밀 30초	309.7	40.4	29.9	23.6	1.27	25.8	36.4	17.5	2.08
	커팅밀 210초	235.9	37.1	39.3	23.1	1.70	26.7	38.5	18.2	2.12
과육	조쇄 + 활면	160.5	39.9	42.4	24.9	1.70	22.4	36.8	15.3	2.41
	조쇄 5회	367.5	32.8	29.7	18.8	1.58	21.5	33.9	14.5	2.34
	조쇄 5회 + 커팅 밀 240초	196.0	38.0	38.8	23.3	1.67	21.6	36.3	14.7	2.47
	커팅밀 30초	324.8	34.2	31.3	19.5	1.61	21.2	34.6	14.3	2.42
	커팅밀 270초	206.5	36.8	37.6	21.9	1.72	21.2	36.4	14.4	2.53

¹⁾ 롤러 밀을 이용하여 고추장용 고춧가루로 분쇄한 것임.

밀만을 사용한다. 종자를 제거한 과육 만으로, 혹은 종자의 혼합양을 적게하여 보통이나 고운 고춧가루용 제품을 제조한다면 고추를 두 가지 밀을 혼용하거나 커팅 밀만으로 분쇄하면 색상의 손실없이 중금속의 함량이 낮은 고춧가루를 제조할 수 있을 것이다.

6. 결론

- 가. 롤러 밀로 고추를 분쇄할 때 투입되는 건고추의 수분함량을 높이면 고춧가루의 중금속의 함량을 낮출 수 있다. 다만 초기 분쇄가 잘 안되는 경향이 있으나 분쇄를 계속하여 고운 고춧가루로 만들면 결국 같은 입도를 갖게 된다. 최종 고춧가루의 수분함량도 분쇄 시 발생하는 열에 의해 별 차이가 없어진다.
- 나. 롤러 밀을 많이 통과할수록 중금속의 함량이 증가하였으며, 주물 롤과 스텐레스 스틸 롤 사이에 차이는 없었다.
- 다. 커팅 밀로 고추를 분쇄하면 중금속의 함량이 증가하지 않았다. 다만, 조분쇄시 종자가 그대로 노출되어 보이는 것이 문제점이었다. 그러나 고춧가루를 물반죽하면 롤러 밀로 분쇄한 것과 차이가 없었다.
- 라. 따라서 고춧가루의 중금속 함량과 색조를 고려하여 분쇄 방법을 결정한다면 다음과 같이 권장할 수 있을 것이다. 고추 전체를 분쇄하여 보통고춧가루(김치용 혹은 조미용)고춧가루를 만들고자 하면 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하고, 고운 고춧가루(고추장용)를 제조하고자 하면 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하거나 커팅 밀만을 사용한다. 종자를 제거하고 과육 만으로, 혹은 일부만을 혼합해 보통이나 고운 고춧가루를 제조한다면 롤러 밀과 커팅 밀을 혼용하거나 커팅 밀만을 사용하여 고추를 분쇄하면 색상의 손실없이 중금속의 함량이 낮은 고춧가루를 제조할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 한국식품공업협회. 1994. 식품공전.
2. 홍성희, 배민정, 장용익. 1997. 농협 고춧가루의 위생성 및 안전성 확보를 위한 연구. 농협대학 농산물가공기술연구소 연구보고 97-7.
3. 홍성희, 배민정. 1999. 농협 고춧가루 제품 개선에 관한 연구. 농협대학 농산물가공기술연구소 연구보고 99-20.
4. 원경풍, 김창민, 소유섭, 서석춘, 정소영, 유순영, 송경희, 김종성, 김형도, 김길생. 1995. 식품중의 미량금속에 관한 연구. 국립보건원보 제32권 제2호 456-469.

제 4 장 고춧가루 제조시 미생물의 위해분석 및 위해요소 중점관리기준 설정 (제 3 세부과제)

제 1 절 서 설

고추는 우리 식생활에 가장 많이 사용되는 조미 채소류로서, 김치, 고추장은 물론 각종 양념 및 가공식품에 널리 이용되고 있으며, 1인당 연간소비량은 2.5-4 Kg에 이른다.¹⁾ 농가 생산에 있어서도 단일 작목으로 전체 농업소득의 5% 이상을 점유하고 있는 품목으로 쌀 다음의 주요 품목이며 고추 관련 산업 규모는 3조원 이상으로 추정된다. 이러한 배경에는 고추가 1) 특유의 매운맛과 붉은 색소를 가지고 있어 향신료 및 식품의 부재료로 적합하며 2) 각 영양소가 고르게 함유됨은 물론 칼슘, 비타민 등의 미량성분과 유기산 등도 함유되어 있고, 3) 자연건조(일광건조) 또는 시설건조 등으로 취급 및 저장이 간편하고, 4) 다른 품목에 비해 가공수율이 높은 장점이 있기 때문이다.²⁾

그러나 풋고추 또는 신선 홍고추로 소비되는 물량외에는 건고추 또는 고춧가루로 1차 가공되어 유통된다. 생산지에서 소비지까지 5-6유통단계를 거치는 구조를 하고 있으며, 그로 인해 저장 중 품질저하 및 원료 수급의 문제가 발생하게 된다. 특히 고춧가루는 수확, 건조, 유통, 분쇄의 과정이 위생적이지 못해 협잡물, 철분, 잔류농약, 미생물오염 등 많은 문제점을 가지고 있다. 최근 이러한 문제점 해결을 위해 고춧가루 가공 기술의 개발 및 연구가 진행되고 있으며,³⁻⁷⁾ 청결 고춧가루 또는 위생고춧가루를 생산하는 전국 단위 농협 및 고춧가루 가공 업체에서는 이를 해결하기 위한 많은 노력을 기울이고 있다.

본 연구에서는 고춧가루 제조 시 미생물 위해요소의 중점관리를 위한 목적으로, 1년차 연구에서는 시중에 유통 중인 재래식 고춧가루(시장산)와 공장산 고춧가루를 김치용과 고추장용으로 나누어 수집하여 총균수, 대장균, 살모넬라 등의 병원성 미생물 등의 오염실태를 조사하고 실제 고춧가루 공장의 제조과정별 시료의 미생물 오염을 조사하였다. 2년차 연구에서는 1년차에 연구결과 파악된 실태 조사를 바탕으로 고춧가루 제조 시 미생물 경감을 위한 다양한 방법을 검토하였다. 특히 대장균군의 경감을 주 목적으로 현장에서 적용가능한 방법을 검토하는 한편, 연구의 결과를 토대로 미생물의 중점관리 기준 및 규격을 재검토해 보았다.

제 2 절 유통고춧가루의 미생물 분석

1. 재료 및 방법

가. 재료

1) 유통 고춧가루 시료 구입

유통중인 고춧가루는 재래식과 공장산으로 구분하여 1999년 12월과 2000년 2월 사이에 1개 특별시와 6개 광역시에서 구입하였다. 시장산은 각 지역 서로 다른 재래시장 방앗간 3곳에서 판매용 또는 현장에서 직접 분쇄하여 구입하였으며, 공장산은 대형 마켓을 중심으로 임의 시료 추출하되, 제조사가 중복되지 않도록 구입하였고 일부 시료는 우편주문하여, 총 27개 제조회사의 제품을 구입하였다.

고춧가루는 각각 보통 것(김치 또는 조미용)과 고운 것(고추장용 또는 찌개용)으로 구분하였고 구입량은 각 1 kg 내외이었다. 고춧가루는 미생물 분석을 위해 구입 직후 무균 용기에 담아 보관하였다. 시장산 및 공장산 구입 시료 내역은 3장의 표 3-1 및 표 3-2와 같다.

2) 제조공정별 고춧가루 시료채취

경북지역 소재 청결고춧가루공장 3곳에서 각 공정별 시료를 채취하여 미생물 오염도를 측정하였으며, 각사의 제조공정은 그림 4-1과 같다

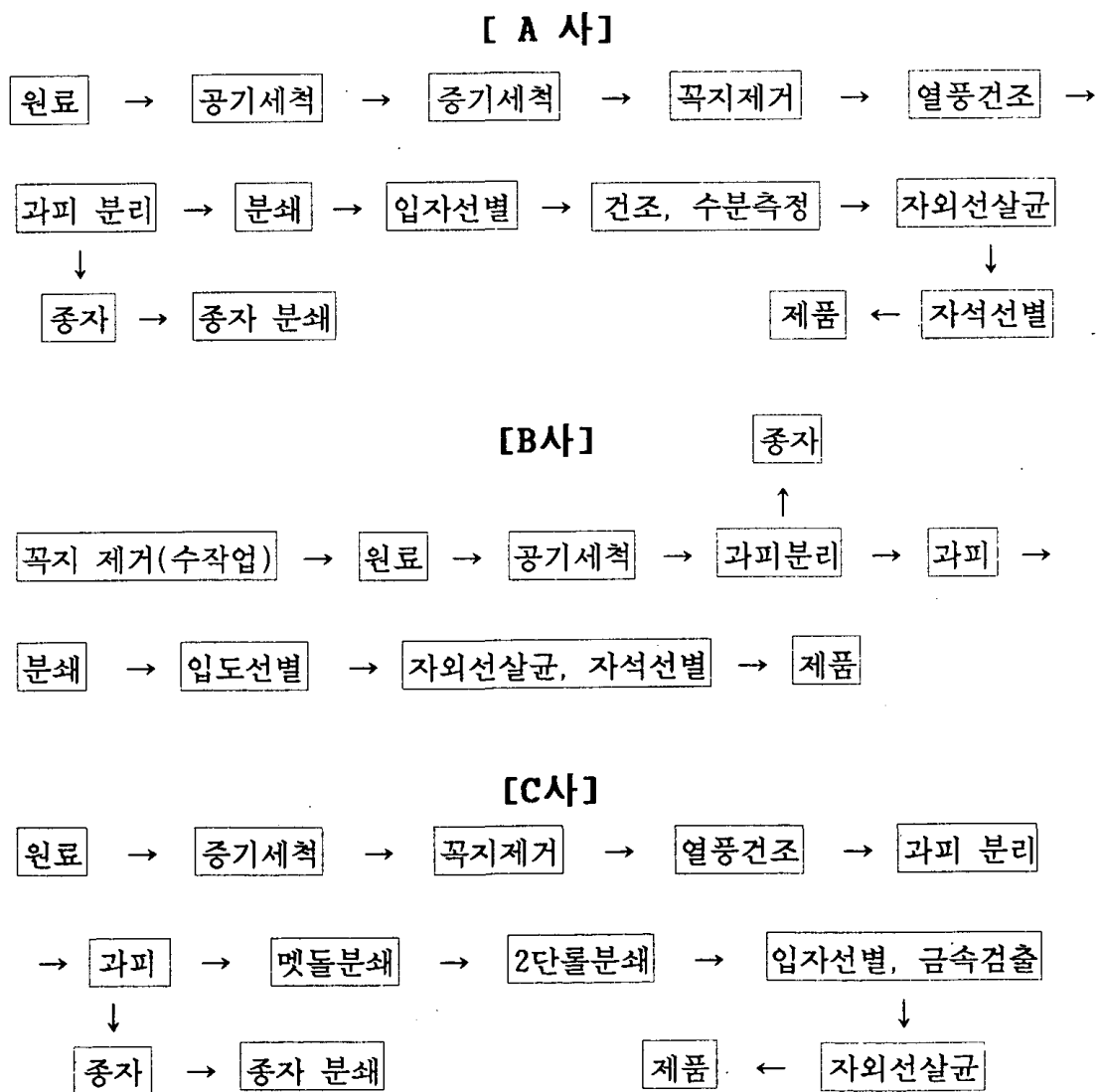


그림 4-1. 고춧가루 제조회사별 공정도

나. 미생물 분석방법

1) 총균수 측정

고춧가루 시료 약 1 g을 무균적으로 저울에 달아 시료파쇄기(스토마커)용 비닐팩에 넣은 후, 시료무게 10배에 해당하는 0.9% 멸균생리식염수를 넣고 시료파쇄기로 약 1분 분쇄하여 균질화시켰다. 멸균여과지로 여과한 후 여과액 1 mL를 취해 0.9% 멸균생리식염수로 적당한 희석배수(배양 후 colony가 50-200개 정도 나오도록)로 단계적으로 희석시켰다. 희석한 시료를 페트리디쉬에 1 mL씩 담고, PCA(Plate Count Agar) 배지를 약 15-20 mL정도 부어 균질액과 잘 혼합되도록 섞었다. 배지가 굳은 후 37°C incubator에서 48 시간 도치배양한 다음 생성된 colony 수를 측정하고 희석배율을 곱하여 시료 g당 포함되어 있는 세균수를 산출하였다.

2) 효모 및 곰팡이 수

상기의 방법으로 조제한 시료 현탁액에 대하여 PDA(Potato Dextrose Agar) 배지를 이용하여 30°C, 3일 배양 후 colony 수를 측정하였다.

3) 대장균군

상기의 방법으로 조제한 시료 현탁액에 대하여 A1(Difco) 배지를 이용하여 37°C 2일 배양 후 3일 배양 후 colony 수를 측정하였다. 또한 deoxycholate agar plate를 이용한 균수측정 및 LB배지를 이용한 유무실험도 병행하였다.

4) 기타

유산균수는 상기의 방법으로 조제한 시료 현탁액에 대하여 MRS배지(pH 6.5)를 이용하여 측정하였으며, 기타, 살모넬라균과 포도상구균 등 병원성미생물에 대해서는 식품공전의 방법을 적용하였다.

2. 유통 고춧가루의 미생물 분포

가. 시장산 고춧가루의 미생물

전국 7개 대도시의 재래시장에서 수집한 시장산 고춧가루의 미생물 분석 결과를 표 4-1에 나타내었다. 전체적으로 지역별, 시료별 편차가 심하여 총균수의 경우 약 0.2 - 138.3 ($\times 10^6$), 곰팡이 및 효모의 경우 0.03 - 198.8 ($\times 10^3$), 유산균수 0.05 - 643.9 ($\times 10^6$) 의 분포를 나타내었다.

표 4-1. 유통 시장산 고춧가루의 미생물 분석

시료	총균수 ($\times 10^6$)	곰팡이, 효모 ($\times 10^3$)	유산균 ($\times 10^6$)	대장균군 ($\times 10^4$)
서울1-C	1.6	1.7	1.0	5.2
서울1-F	1.8	3.5	1.1	5.2
서울2-C	5.9	12.1	2.3	10.5
서울2-F	6.8	17.7	3.7	12.8
서울3-C	2.4	3.8	0.7	2.9
서울3-F	7.4	0.9	1.2	6.2
인천1-C	4.8	2.2	0.9	166.4
인천1-F	4.4	198.8	0.5	31.7
인천2-C	1.3	1.4	0.5	1.1
인천2-F	1.2	5.1	0.2	0.7
인천3-C	5.0	1.7	2.2	0.6
인천3-F	0.6	4.9	0.5	0.3
부산1-C	6.8	1.6	0.9	0.6
부산1-F	2.6	1.6	2.9	8.1
부산2-C	21.6	8.2	6.6	3.6
부산2-F	9.6	7.3	6.1	12.1
부산3-C	2.0	0.1	0.5	16.3
부산4-F	1.7	13.5	0.9	26.4

앞쪽에서 계속

시료	총균수 ($\times 10^6$)	곰팡이, 효모 ($\times 10^3$)	유산균 ($\times 10^6$)	대장균군 ($\times 10^4$)
울산1-C	0.5	11.6	0.2	2.5
울산1-F	138.3	0.7	3.6	31.7
울산2-C	85.0	2.5	10.9	44.1
울산2-F	15.2	0.1	7.4	44.3
울산3-C	111.9	42.4	3.7	42.4
울산3-F	3.0	32.1	3.91	13.7
대구1-C	1.2	3.5	2.1	4.3
대구1-F	14.7	0.03	19.9	3.0
대구2-C	0.8	10.1	0.2	0.6
대구2-F	0.7	1.2	0.5	10.2
대구3-C	0.2	0.1	0.05	0.8
대구3-F	1.0	0.6	0.08	0.2
대전1-C	18.0	0.4	643.9	1657.3
대전1-F	86.4	4.7	109.3	89.0
대전2-C	2.0	18.8	1.5	1.1
대전2-F	3.2	1.4	2.8	9.6
대전3-C	0.5	14.8	0.1	0.4
대전3-F	2.4	4.4	1.1	22.5
광주1-C	1.6	63.8	1.6	13.7
광주1-F	1.2	28.5	1.0	5.5
광주2-C	4.5	2.2	1.6	1.4
광주2-F	10.4	1.6	1.5	1.0
광주3-C	4.6	6.7	3.2	13.5
광주3-F	16.2	2.6	15.0	58.0

대장균군은 가공전의 원료 건고추 또는 작업 중의 오염(위생)여부를 판단하는 기준으로서⁸⁾ 0.2 - 1657.3 (x10⁴)의 분포로 역시 편차가 심하게 나타났으며 최대치는 최소치의 1650배 정도를 나타내었다. 이러한 편차는, 시료 중 어느 특정 미생물만 특이적으로 높게 나타난다기보다는, 대전1, 인천1 등의 시료에서 보는 바와 같이 오염이 심한 시료는 총균수, 효모 및 곰팡이, 대장균 등 거의 모든 미생물의 수치가 높게 나타났다.

시장산 고춧가루가 지역(방앗간)별로 심하게 차이를 보인 것은 ① 품종, 재배 환경, 산지 등 원료고추에서의 차이 ② 원료고추의 보관 및 유통 과정 중 오염 ③ 방앗간 설비의 노후 및 비위생 등으로 그 원인을 추정할 수 있다.

유통고춧가루의 미생물 분포를 표 4-2와 표 4-3에 각각 김치용과 고추장용으로 구분하여 나타내었다. 일반적으로 고운 고춧가루(고추장용)의 경우가 보통 고춧가루(김치용)보다 미생물 수가 많은 경향을 보였으며 전체 평균을 기준으로 총균수 1.3배, 유산균수 3.7배, 대장균군수 5.1배로 나타났다. 이러한 결과는 분쇄 과정 또는 작업을 비위생적으로 거치는 동안 미생물 오염도가 증가하였고 입도가 작은 고추장용 고춧가루의 경우 흡습성이 상대적으로 높아 미생물이 증식하기 쉽기 때문으로 판단된다.

또한 고춧가루 시료의 총균수 즉 일반세균은 거의 대부분이 유산균인 것으로 나타나 고춧가루의 위생적인 생산을 위해 총균수를 억제 또는 제어하는 것은 유산균수에 영향을 주게 되고 결과적으로 김치 발효에도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 또한 검토한 모든 시장산 고춧가루 시료에서 살모넬라 및 포도상구균은 발견되지 않아 병원성 미생물의 오염은 없는 것으로 판단되었다.

표 4-2. 시장산 김치용 고춧가루의 미생물

지 역	총균수 (x10 ⁶)	곰팡이, 효모 (x10 ³)	유산균 (x10 ⁶)	대장균군 (x10 ⁴)
서울	3.3	5.9	1.3	6.2
인천	3.7	1.8	1.2	56.0
부산	30.4	13.3	2.7	6.8
울산	65.8	18.8	4.9	29.7
대구	0.7	4.6	0.8	1.9
대전	6.8	11.3	215.2	552.9
광주	3.6	24.2	2.1	9.5
평균	16.3	11.4	32.6	94.8

표 4-3. 시장산 고추장용 고춧가루의 미생물

지 역	총균수 (x10 ⁶)	곰팡이, 효모 (x10 ³)	유산균 (x10 ⁶)	대장균군 (x10 ⁴)
서울	5.3	22.1	2	8.1
인천	2.1	69.6	0.4	10.9
부산	30.4	7.5	3.3	15.5
울산	65.8	10.9	4.9	29.9
대구	5.5	0.61	6.8	4.5
대전	30.6	3.5	37.7	40.4
광주	9.3	10.9	5.8	21.5
평균	21.3	17.9	8.7	18.7

나. 공장산 고춧가루의 미생물

전국 7개 대도시의 재래시장에서 수집한 공장산 고춧가루의 미생물 분석 결과를 표 4-4 및 표 4-5에 나타내었다. 총균수의 경우 약 0.1 - 8.3 ($\times 10^6$), 곰팡이 및 효모의 경우 0 - 12.2 ($\times 10^3$), 유산균수 0.002 - 14.2 ($\times 10^6$), 대장균군수 0.03 - 8.7 ($\times 10^4$)의 분포를 보였다. 공장산의 경우 시장산과는 달리 제조사별, 시료별약간의 차이는 있었으나 전반적으로 편차가 심하지 않게 나타났다.

공장산 고춧가루는 시장산에 비해 미생물 수가 월등히 낮게 나타났다. 시료 평균을 기준으로 총균수가 14.5 ($\times 10^6$)대에서 2.5 ($\times 10^6$)대로, 곰팡이 및 효모는 12.9 ($\times 10^3$)대에서 0.9 ($\times 10^3$)대로, 유산균은 20.7 ($\times 10^6$)대에서 1.8 ($\times 10^6$)대로 낮아졌으며 대장균군은 각각 56.7 ($\times 10^4$)과 3.2 ($\times 10^4$)로 약 1/10-1/20 이상의 차이가 있었다.

시장산의 경우에는 고운 고춧가루(고추장용)와 보통 고춧가루(김치용)의 미생물수의 차이가 컸으나, 공장산의 경우 표 4-5에서 보는 바와 같이 전체 평균을 기준으로 큰 차이를 나타내지 않았으나 같은 제조사의 시료로 비교해 볼 때 고추장용 고춧가루의 미생물 수가 김치용보다 많은 경향을 보였다. 또한 공장산 고춧가루 시료에서도 포도상구균, 살모넬라 등 병원성 미생물 검출되지 않았다.

이상과 같이 공장산 청결 고춧가루가 시장산보다 미생물 오염도가 적은 것은 품종, 산지 등 원료고추에서의 차이에 상관없이, 원료고추의 저장에서부터 제품에 이르는 과정 특히 원료고추의 세척, 작업자 및 작업환경 등이 위생적으로 진행되었다는 것을 의미하며, 제품의 수분함량 등을 엄격히 관리하기 때문이라고 판단된다.

그러나 공장산 고춧가루에서도 거의 모든 시료에서 대장균군이 검출되었으며, 이는 기존의 보고와도 일치되어 이에 대한 문제 해결이 요구되고 있다.

표 4-4. 유통 공장산 고춧가루의 미생물 분석

시료	총균수 ($\times 10^6$)	곰팡이, 효모 ($\times 10^3$)	유산균 ($\times 10^6$)	대장균군 ($\times 10^4$)
공장1-C	3.8	0.3	0.9	1.3
공장1-F	2.0	0.1	1.3	1.2
공장2-C	3.1	0.3	0.9	6.3
공장2-F	6.3	0.3	2.4	1.3
공장3-C	5.7	0.02	2.8	3.1
공장3-F	6.3	0.03	4.5	2.0
공장4-C	0.7	3.4	0.7	5.7
공장4-F	1.0	7.7	0.7	3.1
공장5-C	0.3	4.2	0.2	1.1
공장5-F	1.1	1.0	0.7	4.7
공장6-C	5.1	0.02	3.6	4.6
공장6-F	2.3	1.1	1.1	1.2
공장7-C	1.0	0.002	1.2	2.5
공장7-F	1.0	0.6	0.5	3.3
공장8-C	0.5	0.007	0.7	4.6
공장8-F	1.4	0.02	1.0	6.8
공장9-C	0.6	0.2	1.3	8.7
공장9-F	0.5	0.04	0.3	3.5
공장10-C	0.5	0.05	0.3	3.6
공장10-F	8.3	0.1	4.1	2.4
공장11-C	0.1	0.002	0.002	0.1
공장12-C	0.2	0	0.005	0.03
공장13-C	2.9	0.03	1.5	5.2
공장14-C	0.2	0.08	0.009	0.5
공장15-C	0.7	0.2	0.3	3.9
공장16-C	1.8	0.02	0.9	6.6
공장17-C	1.2	0.005	0.7	6.0
공장18-C	6.9	0.4	1.5	1.6

앞쪽에서 계속

시료	총균수 ($\times 10^6$)	곰팡이, 효모 ($\times 10^3$)	유산균 ($\times 10^6$)	대장균군 ($\times 10^4$)
공장19-C	1.9	0.005	1.3	1.9
공장20-C	5.7	0.003	7.5	1.4
공장21-C	1.7	0.004	0.3	5.2
공장22-C	3.7	0.003	14.2	2.8
공장23-C	5.7	0.002	0.2	1.2
공장24-F	2.2	0.002	2.9	4.2
공장25-F	2.1	0.02	1.6	1.5
공장26-F	1.9	0.02	1.2	2.4
공장27-F	3.6	12.2	3.1	2.5

표 4-5. 공장산 고춧가루의 용도별 비교

시료	총균수 ($\times 10^6$)	곰팡이, 효모 ($\times 10^3$)	유산균 ($\times 10^6$)	대장균군 ($\times 10^4$)
김치용	2.4 (0.1 - 6.9)	0.4 (0 - 5.7)	1.8 (0.002 - 14.2)	3.4 (0.03 - 8.7)
고추장용	2.9 (0.5 - 8.3)	1.7 (0.002 - 12.2)	2.2 (0.3 - 4.5)	2.8 (1.2 - 6.8)

3. 공정 단계별 고춧가루의 미생물 분석

고춧가루 제조 시 공정 단계별로 미생물의 증점관리 기준을 설정하기 위한 목적으로, 경북지역 소재 고춧가루 공장 3곳(A사, B사, C사)에서 A 및 B사는 각 2회 C사는 1회에 걸쳐 공정별 시료를 채취하여 미생물 오염도를 측정하였다.(표 4-6부터 표 4-10까지)

고춧가루 공장에 따라 기계설비, 작업환경, 원료 고추 및 고춧가루 제조 방법도 약간씩 다르기 때문에 미생물 오염도를 공장별로 비교하기에는 어려운 점이 있었다. 제조공정은 공장별로 특징이 있어, A사는 세척 공정을 공기세척 및 증기세척의 2단계로 진행하였고, B사는 임가공(수작업)으로 꼭지를 제거한 고추를 원료로 사용하여 공기세척만 진행하므로 증기세척 및 열풍건조 공정이 없었고, C사는 분쇄과정시 멧돌분쇄 공정을 거치는 것이 특징적이었다. 공통적인 공정으로는 [원료 - 세척 - 과피분리 - 분쇄 - 입도선별 - 자외선살균, 금속검출 - 제품]의 공정이었다.

원료고추의 미생물은 총균수가 $1.1 (x10^3) - 7.0 (x10^4)$, 유산균수가 $2.5 (x10^1) - 2.8 (x10^4)$, 대장균수가 $5.0 - 2.6 (x10^3)$ 의 범위를 나타내었고, 곰팡이 및 효모는 상대적으로 낮은 오염도를 보였다. 위생 고춧가루 생산을 위해서는 생고추의 건조 방법 및 수분조절, 원료고추의 저장 조건 등을 관리함으로써 초기단계의 미생물 경감이 중요한 것으로 생각된다.

세척공정은 홍고추의 건조, 유통, 저장과정 중에 오염된 흙, 먼지 등의 이물질 제거를 위해 필수적인 공정이나, 세척단계에서 미생물 경감 효과는 보이지 않았으며 일부는 미생물 수가 오히려 증가하였다. 또한 [증기세척] 또는 [공기세척 - 증기세척]을 진행한 경우에도 미생물에 큰 변화가 없어 증기세척이 미생물 경감에 효과적이라고 판단하기 어렵다. 증기세척 다음의 공정인 꼭지제거, 열풍 건조 단계에서도 미생물 수의 증감에 영향을 주지 않았다.

표 4-6. 제조공정별 미생물 분석 I (A사 1차)

공정별 시료	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
원료	1.1×10^3	0	2.5×10^1	0.5×10^1
공기세척	4.3×10^3	2.6×10^2	1.0×10^3	4×10^1
증기세척	2.0×10^3	0	3.5×10^3	2.8×10^2
꼭지제거	1.6×10^3	8.5×10^1	6.8×10^2	2.1×10^2
열풍건조	3.8×10^5	2.1×10^3	1.8×10^4	6.0×10^4
분쇄	3.8×10^5	1.2×10^3	3.6×10^4	5.2×10^4
건조, 수분측정	1.5×10^5	8.0×10^2	2.0×10^5	8.5×10^3
제품	3.5×10^5	1.7×10^3	3.3×10^5	3.8×10^4
종자	5.1×10^5	9.3×10^3	2.0×10^5	4.6×10^5
종자 분쇄	5.7×10^6	1.8×10^4	2.3×10^6	3.8×10^5

표 4-7. 제조공정별 미생물 분석 II (A사 2차)

공정별 시료	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
원료	2.6×10^4	0	2.3×10^3	2.6×10^3
공기세척	3.3×10^4	8.1×10^2	3.6×10^3	4.0×10^2
증기세척	5.3×10^4	2.5×10	2.8×10^3	1.1×10^3
꼭지제거	2.6×10^3	4.4×10^2	7.5×10^3	3.0×10^2
열풍건조	7.5×10^3	5.3×10^3	7.3×10^3	4.1×10^3
분쇄	2.8×10^5	5.0×10^2	1.5×10^5	1.2×10^4
건조, 수분측정	3.5×10^5	4.3×10^2	3.7×10^5	3.1×10^4
제품	9.8×10^5	1.1×10^3	6.6×10^5	4.4×10^4
종자	7.5×10^5	2.0×10^4	5.0×10^5	4.3×10^5
종자 분쇄	7.0×10^6	3.6×10^2	5.9×10^6	5.6×10^5

표 4-8. 제조공정별 미생물 분석III(B사 1차)

공정별 시료	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
원료	6.3×10^4	1.7×10^2	1.6×10^4	4.3×10^2
공기세척	2.1×10^5	5.0×10	1.5×10^4	2.3×10^2
과피	3.0×10^4	3.8×10	6.5×10^3	1.0×10^2
입도선별	3.5×10^5	3.3×10^2	1.8×10^5	5.6×10^4
최종제품	2.9×10^5	2.6×10^2	2.4×10^5	6.3×10^4
중자	1.5×10^5	3.2×10^3	7.8×10^4	7.5×10^3

표 4-9. 제조공정별 미생물 분석IV(B사 2차)

공정별 시료	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
원료	7.0×10^4	3.3×10	7.5×10^3	2.5×10^2
공기세척	3.0×10^4	3.8×10	8.0×10^3	2.4×10^2
과피	Not Done	ND	ND	ND
입도선별	4.4×10^5	4.0×10^2	3.0×10^6	1.4×10^5
최종제품	4.7×10^5	2.3×10^2	4.2×10^6	3.3×10^5
중자	2.9×10^5	4.3×10^2	1.5×10^4	1.2×10^3

표 4-10. 제조공정별 미생물 분석 V(C사)

공정별 시료	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
원료	2.0×10^3	< 10	2.8×10^4	2.0×10^2
증기세척	1.0×10^4	7.4×10^2	5.3×10^4	3.8×10^2
꼭지제거	1.5×10^4	3.0×10^2	3.8×10^4	4.0×10^2
열풍건조	1.5×10^4	3.3×10^3	3.8×10^4	7.7×10^3
과피	6.5×10^3	2.2×10^2	4.5×10^4	3.3×10^2
멧돌분쇄	2.4×10^6	6.3×10^3	1.9×10^6	7.8×10^4
2단롤분쇄	2.3×10^6	1.4×10^4	1.9×10^6	8.8×10^4
입자선별, 금속검출	3.7×10^6	1.4×10^4	3.2×10^6	2.5×10^5
제품	6.5×10^6	1.8×10^4	9.8×10^6	2.9×10^5
종자	9.0×10^5	9.8×10^3	9.0×10^5	6.2×10^4

일반적으로 3개사 시료 모두가, 공정이 진행되는 동안 특히 분쇄 과정을 거치는 동안 오염도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 자동화된 고춧가루 가공 공정에서 외부로부터 유입되는 미생물 오염은 극히 적을 것으로 생각되며, 공정 중 기계의 틈새 예를 들면 치형 롤밀의 치, 볼트 너트 이음새 등에 잔류되어 있는 고춧가루의 오염도 증가가 원인인 것으로 추정된다. 또한, 공정 중의 열풍 처리, 자외선 살균처리 등은 검사한 항목의 미생물 경감에 효과가 없었다.

4. 결론

가. 시장산 고춧가루의 경우 지역별, 시료별 심한 편차를 보인 반면 공장산의 경우 약간의 차이는 인정되나 전반적으로 제조사별 편차가 심하게 나타나지 않았다.

- 나. 시장산 고춧가루가 지역(방앗간)별로 심하게 차이를 보인 것은 ① 품종, 재배환경, 산지 등 원료고추에서의 차이 ② 원료고추의 보관 및 유통 과정 중 오염 ③ 방앗간 설비의 노후 및 비위생 등으로 그 원인을 추정할 수 있다.
- 다. 고운 고춧가루(고추장용)의 경우가 보통 고춧가루(김치용)보다 미생물 수가 많은 경향을 보였다. 이는 분쇄 과정을 거치는 동안 오염도가 증가하는 것으로 공장용 고춧가루 제조공정별 미생물 분석에서도 이와 유사한 결과가 나타났다.
- 라. 공장산 고춧가루는 시장산에 비해 미생물 수가 약 1/10-1/20 이상 낮게 나타나 시장산에 비해 미생물 오염도가 적은 것을 알 수 있었으나 공장산 고춧가루에서도 거의 모든 시료에서 대장균군이 검출되어 위생상의 문제 해결이 요구되고 있다.
- 마. 유통 고춧가루 시료에서 포도상구균, 살모넬라 등 병원성 미생물 검출되지 않았다.
- 바. 제조공정별 미생물 분석 결과 공기세척, 스팀세척 공정은 이물, 먼지 제거를 위한 필수 공정이나 미생물 증감에 영향을 주지 않았다.
- 사. 고춧가루 제조 공정이 진행되는 동안 특히 분쇄 과정을 거치는 동안 오염도가 증가하는 것으로 나타나, 외부로부터 유입되는 미생물 오염을 줄이고 공정 중에 잔류되어 있는 고춧가루의 청결 문제가 가장 중요한 것으로 판단된다.
- 아. 공정 중의 증기세척 및 열풍 처리에 의한 가온 조건과 자외선 살균처리 등은 검사한 항목의 미생물 경감에 효과가 없는 것으로 나타났다.

제 3 절 고춧가루의 미생물 경감기술 및 위해요소 관리기준

일년차 연구에서 유통고춧가루 및 제조공정별 미생물 오염상태를 파악한 결과, 공장산 고춧가루가 시장산에 비해 미생물 오염도가 낮았으나 거의 모든 시료에서 대장균군이 검출되었으며, 제조공정이 진행되면서 미생물 수가 증가하는 문제가 발견되었다. 따라서 2년차 연구에서는 미생물 오염도 특히 대장균군 감소에 주안점을 두어 1) 원료 고추 즉 [홍고추 - 건고추]의 초기 단계 2) 고춧가루 제조공정 단계로 나누어 미생물 경감 방안을 검토해 보고 현장 적용을 위한 제조공정 개선 방안 및 미생물 규격기준을 제안하여 보았다.

1. 재료 및 방법

가. 재료

안동지역의 농가에서 GAP 하에서 재배한 대과종의 홍고추 또는 열풍건조한 고추를 구입하여 사용하였다.

나. 고추의 처리

홍고추의 세척방법 검토를 위해 수돗물 또는 오존발생장치(태영)에서 제조한 0 - 1 ppm 농도의 오존수에 침지하여 미생물 경감효과를 관찰하였다.

증기살균 실험은 습윤고압멸균기(Sanyo)를 이용하였으며, 공기세척은 공장에서 사용하는 에어 컴프레셔 방식의 공기분사기를 사용하였다.

자외선살균 실험은 clean bench 내에 자외선 등을 이용하였으며, 자외선등을 설치한 열풍건조 방법은 2장에서 언급한 2방법을 사용하였다.

공기세척은 공장에서 사용하는 에어컴프레셔 방식의 공기분사기를 사용하였다.

나. 미생물 분석

총균수, 곰팡이 및 효모, 유산균수, 대장균수는 제 2 절에 제시한 방법과 동일한 방법을 사용하여 측정하였다.

2. 홍고추 수확 후 건조 단계에서의 미생물 경감

가. 홍고추 부위별 미생물 분석

GAP하에서 재배한 고추를 수확하여 홍고추를 과피 및 태좌부, 종자, 꼭지의 부위별로 나누어 미생물 함량을 조사하여 보았다. 표 4-11에 나타난 바와 같이 고추의 미생물은 꼭지 부위에 많았으며 내부의 종자에는 낮은 수준을 보였다. 고춧가루 제조공장에서 구입한 건조고추의 종자에 미생물 수가 높은 것(총균수 $\times 10^5$ 수준)은 수확 후 저장과정 중 증가된 것으로 생각된다. 제조과정 중 꼭지 제거 작업은 고춧가루의 색, 맛 등 제품품질은 물론 미생물수의 증가에도 영향을 미치므로 꼭지의 유입이 되지 않도록 주의해야할 것이다. 제조과정 중 꼭지 제거기는 [압축롤러 - 인장롤러]로 구성되어 있는데 실제 꼭지 제거 효율은 약 70% - 80%정도로서 꼭지제거기 통과 후 수작업이 필수적이어서 이에 대한 개선도 향후 연구과제라고 할 수 있다.

표 4-11. 홍고추의 부위별 미생물 분석

구분	비율(%)	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균
전체	100	6.1×10^6	3.2×10^2	3.3×10^6	3.5×10^4
과피 및 태좌부	58.3	3.6×10^5	1.1×10^2	2.6×10^5	2.1×10^4
종자	28.2	$< 10^2$	< 10	$< 10^2$	< 10
꼭지	13.5	1.6×10^7	9.6×10^2	7.6×10^5	8.0×10^4

나. 홍고추 수세 방법의 검토

홍고추를 수확한 후 건조하기 전 수세 방법에 대해 검토하였다. 표 4-12 및 표 4-13에서 보는 바와 같이 수세하지 않은 것과 수세한 것과의 차이는 크게 나타났으나 수세 시간 및 수세횟수의 증가는 미생물 경감 효과가 나타나지 않았다. 이는 건조전 흐르는 물로 1분 1-2회 정도 세척함으로 표면에 오염되어 있는 이물질은 물론 상당량의 미생물을 제거할 수 있음을 의미하며 건조 시간이 증가되는 단점이 예상되지만 2장에서 검토한 잔류농약의 제거를 위해서도 필수적인 단계라고 판단된다.

표 4-12. 홍고추 수세 시간에 따른 미생물 분석

수세 시간	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
0	7.4×10^6	4.8×10^2	4.3×10^6	1.1×10^4
1분	1.2×10^6	0.4×10^2	0.9×10^6	0.4×10^4
3분	0.9×10^6	0.6×10^2	1.2×10^6	0.8×10^4
5분	1.0×10^6	0.6×10^2	0.8×10^6	1.1×10^4

표 4-13. 홍고추 수세 횟수에 따른 미생물 분석¹⁾

수세 횟수	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
0	6.7×10^6	4.1×10^2	5.3×10^6	3.1×10^4
1	4.0×10^6	2.4×10^2	2.9×10^6	0.8×10^4
2	3.7×10^6	3.1×10^2	2.9×10^6	0.7×10^4
3	3.8×10^6	3.0×10^2	3.0×10^6	0.2×10^4
4	3.2×10^6	2.8×10^2	1.2×10^6	0.7×10^4

¹⁾ 1분간 1회 수세

다. 오존수 처리 효과

다음으로 홍고추의 수세 시 오존수를 이용하여 미생물 경감효과를 검토해 보았다. 오존은 강력한 산화제로서 미생물의 세포막을 손상시킴으로 살균효과를 나타내는데 일본에서는 포장떡, 면류, 건오징어 등에 활용하고 있으며 국내에서도 콩나물, 박피더덕 등의 살균 또는 저장기간 연장의 목적으로 연구되고 있다.⁹⁾ 표 4-14에 나타낸바와 같이 총균수에 있어서는 0.5 ppm 의 농도에서부터 살균 효과가 관찰되었으며, 0.5 - 1 ppm의 농도에서 log 1단위 (90%) 이상의 살균 효과를 나타내었다. 오존수 농도의 증가에 따라 살균 효과가 비례하여 증가하지는 않았으며, 처리 시간에 따른 살균력의 증가도 크게 관찰되지 않았다. 효모 및 곰팡이에 대해서는 세균군에 비해 살균효과가 미약했으며, 세균 중에서는 그람 양성균인 유산균보다는 대장균군의 경감에 더욱 효과적이었다.

표 4-14. 오존수 처리에 따른 홍고추의 미생물 분석

처리농도 (PPM)	처리 시간 (분)	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
0		5.4×10^6	4.8×10^3	6.6×10^6	3.3×10^4
0.1	1	3.6×10^6	5.1×10^3	4.2×10^6	8.4×10^3
	5	4.8×10^6	1.1×10^3	6.2×10^6	5.9×10^3
	10	1.9×10^6	3.7×10^3	2.2×10^6	6.1×10^3
0.5	1	6.2×10^5	2.2×10^3	7.1×10^5	1.4×10^3
	5	4.8×10^5	2.7×10^3	6.2×10^5	0.9×10^3
	10	5.0×10^5	0.6×10^3	3.2×10^5	0.6×10^3
1.0	1	4.9×10^5	0.6×10^3	1.1×10^5	0.9×10^3
	5	6.2×10^5	1.2×10^3	0.9×10^5	1.3×10^3
	10	3.2×10^5	0.8×10^3	2.9×10^5	1.7×10^3

오존은 제조비용이 비싸고 수중에서의 짧은 반감기(약 30분) 등의 단점이 있지만, 살균작용 외에 정수, 탈취 작용 및 철, 망간 등의 금속이온 제거 효과도 있으며, 시간이 경과함에 따라 인체에 무해한 산소로 환원되어 식품 중 잔류문제도 없다. 수세 작업과 오존수처리를 병행하여 0.5 - 1 ppm의 오존수 농도에서 약 1 분 정도의 침지 및 수세 처리로 대장균 억제 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

라. 건조 방법에 따른 미생물 분석

재배고추를 건조방법을 달리하여 최종 수분이 15%가 될 때까지 건조한 후 각 시료의 미생물 함량을 측정하였다. 표 4-15에 나타난 바와 같이 수확고추의 건조시 열풍건조가 미생물 경감에 효과적이었으며 건조 온도가 상승함에 따라 미생물 수는 감소하였다. 그러나 70℃ 이상의 온도에서는 색도의 변화가 심하였으며 자연건조의 경우 색도의 향상은 기대할 수 있으나 건조과정 중 오염으로 인해 미생물 수치가 가장 높게 나타났다. 따라서 70℃ 열풍건조가 가장 바람직한 방법으로 판단되었다.

표 4-15. 수확 홍고추의 건조방법에 따른 미생물 변화¹⁾

건조 조건	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
80℃ 열풍건조	2.7x10 ⁴	2.7x10 ²	1.3x10 ⁴	1.0x10 ²
70℃ 열풍건조	4.7x10 ⁴	3.0x10 ²	3.3x10 ⁴	1.8x10 ²
60℃ 열풍건조	3.6x10 ⁵	1.8x10 ³	4.6x10 ⁵	3.0x10 ²
자연건조	6.4x10 ⁷	6.4x10 ⁴	8.4x10 ⁶	6.2x10 ³
동결건조	4.6x10 ⁵	9.6x10 ²	2.6x10 ⁵	3.0x10 ²

¹⁾ 최종 수분 함량 15%로 조정. 건조전 1분 1회 세척

마. 열풍건조 및 자외선조사

2장에서 농약의 제거 효과를 극대화시키기 위해서 검토한 바와 같이, 고추의 열풍건조 시 자외선 등을 설치하여 미생물 감소율을 측정해 보았다. 실험을 수행하기 위해서 일반 실험실용 열풍건조기(중형) 안에 자외선등(15 W)을 2개 설치하고 자외선 조사등과 생고추와는 약 25cm 떨어져서 고추를 가능한 한 단층이 되도록 고루 펼쳐서 건조하였다. 표 4-16에서 보는 바와 같이 자외선조사 병행 시 미생물의 경감효과가 나타났으며 특히 65℃ 이상의 열풍건조와 병행 시 대장균군의 경우 <10의 수치를 나타내었다. 그러나 건조온도 60℃의 경우에는 건조시간의 증가로 자외선 조사시간이 길어졌지만 미생물 수 감소에는 효과적이지 못했다. 이는 60℃가 미생물 사멸온도로 미약하고, 자외선이 닿지 않는 부분이 있기 때문인 것으로 생각된다.

표 4-16. 수확 홍고추의 열풍건조 및 자외선 조사에 따른 미생물 변화¹⁾

건조 조건	건조 및 자외선조사 시간	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
70℃ 열풍건조	23	4.7x10 ⁴	3.0x10 ²	3.3x10 ⁴	1.8x10 ²
70℃ 열풍건조 + 자외선조사	23	2.3x10 ³	2.7x10	3.3x10 ³	<10
65℃ 열풍건조	30	6.4x10 ⁴	6.9x10 ²	8.3x10 ⁴	6.8x10 ²
65℃ 열풍건조 + 자외선조사	30	5.8x10 ³	8.8x10	6.7x10 ³	<10
60℃ 열풍건조	39	3.3x10 ⁵	4.9x10 ³	1.5x10 ⁵	4.4x10 ³
60℃ 열풍건조 + 자외선조사	39	2.6x10 ⁴	6.9x10 ²	6.7x10 ⁴	7.1x10 ²

¹⁾ 최종 수분 함량 15%로 조정. 건조전 1분 1회 세척.

이상의 실험 결과를 종합해 볼 때 홍고추를 수확하여 수세를 철저히 하고(가능한 경우 오존수 수세) 자외선 조사를 병행한 65℃ - 70℃ 열풍건조를 통해 대장균군을 <10(g당 10마리 이하)로 경감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3. 제조공정 단계에서의 미생물 경감

가. 공기세척

자연(태양)건조 시켜 일정량의 오염도를 가진 건고추를 시료로 사용하여 공기 세척의 효과를 살펴보았다. 공기세척은 공장에서 사용하는 에어 컴프레셔 방식의 공기분사기(주유소에서 사용하는 공기세척기)를 사용하여 1회 10초 세척을 실시하였다. 표 4-17에서 보는 바와 같이 강한 공기 세척 1회시에 의해 어느정도(약 50% 전후)의 미생물 오염이 제거된 것을 알 수 있었다. 이는 공기세척 공정을 통하여 건조, 유통, 저장 과정 중에 고추 표면에 묻은 흙, 먼지 등에 기인하는 미생물이 제거된 것을 의미한다. 그러나 공기세척 횟수를 늘려도 일정량 이상의 미생물은 제거되지 않고 남아있으며, 특히 세균류의 경우는 감소 효과가 크지 않았다. 고춧가루 공장의 공기세척 방식은 공기분사만 진행하는 방식과 브러쉬 세척을 병행하는 방식이 있는데 일차적으로 이물질 제거에는 필수적인 공정이나 근본적으로 과피에 생육된 미생물 제거는 불가능 할 것으로 판단된다.

표 4-17. 공기세척에 따른 건고추의 미생물 변화

공기세척	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
0	2.7×10^7	7.5×10^3	7.7×10^6	4.9×10^4
1회	7.3×10^6	5.3×10^2	3.6×10^6	9.8×10^3
2회	6.4×10^6	2.3×10^2	3.6×10^6	1.6×10^4
3회	1.2×10^7	1.6×10^2	1.9×10^6	8.1×10^3

나. 증기세척 및 열풍건조

실험실의 고압증기멸균기를 이용하여 100℃ 증기를 만들고 자연(태양)건조 시켜 일정량의 오염도를 가진 건고추를 철망으로 된 트레이에 놓아 시간별 증기살균효과를 검토하였다. 표 4-18에서 보는 바와 같이 100℃ 5분 처리에서부터 경감효과가 나타났으며, 10분 처리시 대장균군을 포함한 세균류는 약 1/1000로, 20분 처리 시 대장균군은 초기 4.2×10^4 에서 1.8×10^1 로 감소하였다. 세균에 비해 내열성이 강한 것으로 알려져 있는 곰팡이(포자) 및 효모는 10분 이상에서 약 1/10로 경감되었다. 그러나 100℃ 5분 이상에서는 고온의 열처리로 인해 고추의 색택이 검게 변해 상품가치가 떨어졌으며, 수분 흡습(100℃ 5분 처리시 29%)으로 인해 과도한 건조 공정이 요구되었다.

현재 고춧가루 공장에서는 공장에 따라 차이는 있지만 120℃의 고압수증기를 분사하고 공기 분사로 응축수(물방울)를 제거한 후 60℃ 20-30분 정도 열풍건조하는 방식으로 ① 실제 고압수증기의 온도가 120℃가 되지 않으며, ② 증기분출이 연속적이지 않고(노즐의 간헐식 개폐) ③ 공정 통과 시간이 수초 - 수십초에 불과하며 ④ 수증기가 고추에 분사 즉시 냉각되어 표면온도는 약 70℃- 80℃

표 4-18. 증기 살균 시 열처리 시간에 따른 미생물 변화

증기살균시간	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
0분	4.7×10^7	7.5×10^3	7.7×10^6	4.2×10^4
10초	3.1×10^7	7.0×10^3	3.7×10^6	4.9×10^4
1분	2.2×10^7	4.5×10^3	3.5×10^6	4.9×10^4
5분	6.3×10^6	2.1×10^3	1.6×10^5	1.0×10^3
10분	3.4×10^4	5.5×10^2	6.4×10^5	6.2×10^1
20분	5.2×10^3	3.3×10^2	6.1×10^4	1.8×10^1

정도 밖에 되지 않는다. 공정별 시료분석(1년차 결과)에서도 공기 세척과 증기 세척의 유의차가 없는 것으로 보아 증기세척 공정을 통해 미생물 살균 또는 제어를 기대하기는 어렵다. 따라서 증기세척 및 열풍건조의 공정은 세척효과를 증대시킬 수는 있으나 공정의 단순화, 설비투자비 및 미생물 제어 효과를 감안할 때 생략 가능한 공정으로 판단된다.

다. 가공 기계의 청결

1년차 연구 결과 제조공정이 진행됨에 따라 특히 분쇄기 통과 후 미생물 수가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 과피분리기, 분쇄기, 입도선별기 등에 잔류되어 있는 고춧가루 중의 미생물이 증식하기 때문으로 판단된다. 따라서, 고춧가루 제조 시기 즉 계절에 따른 온도, 습도 조건을 조정하여 미생물 수를 측정하여 보았다. 표 4-19 는 항온항습기를 이용하여 미생물 오염도가 심한 고춧가루에 대해 여름 및 겨울 조건에서의 미생물 변화를 관찰해 본 것이다. 28℃, RH82%의 조건에서 7일 보존 시 균의 증식이 나타났으며, 14일 경과시에는 10배 - 100배 이상 미생물 수가 증식하였다. 그러나 5℃, RH65%의 조건에서는 미생물 증식 현상이 나타나지 않았다. 표 4-19의 실험에 사용한 고춧가루는 초기 미생물 수가 포화상태(총균수 기준 $10^7 - 10^8$)에 가깝기 때문에 동일한 실험을 초기 미생물 수가 낮은 시료에 대해 검토해 보았다. 표 4-20에서 보는 바와 같이 여름 조건에서 3일 경과시 확연하게 미생물의 증식이 관찰되었으며 대장균군의 경우 7.6×10^2 에서 1.4×10^5 로 증가하였다.

이러한 결과로 볼 때 고춧가루 제조 공정에서 미생물의 경감 방법을 강구하기 이전에 미생물의 증식 방지를 위한 청결 유지가 가장 시급한 문제라고 판단된다. 이러한 문제를 방지하기 위해 실제 고춧가루 공장에서는 온도 및 습도가 높은 여름철에는 작업을 중단하기도 하지만 공장 내부온도는 겨울철에도 실온을 유지하며, 특히 분쇄과정 중에 발생하는 열로 인해 분쇄기 롤러의 치에 남아 있

표 4-19. 여름 및 겨울 조건에서의 미생물 변화 I

저장 조건(작업조건)		총세균	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
초기		3.2×10^7	4.2×10^2	1.5×10^7	4.5×10^3
여름조건 (28°C, RH82%)	3일	3.3×10^7	4.2×10^2	1.1×10^7	5.2×10^3
	7일	8.4×10^7	5.8×10^2	3.2×10^7	7.0×10^3
	14일	5.2×10^8	1.5×10^3	8.9×10^7	9.4×10^4
겨울조건 (5°C, RH65%)	3일	3.8×10^7	1.2×10^2	2.5×10^7	7.5×10^3
	7일	2.2×10^6	4.4×10^2	2.5×10^7	4.3×10^3
	14일	3.4×10^7	3.8×10^1	4.7×10^7	6.2×10^3

표 4-20. 여름 및 겨울 조건에서의 미생물 변화 II

저장 조건(작업조건)		총세균	곰팡이, 효모	유산균	대장균
초기		8.2×10^3	1.2×10^2	6.9×10^3	7.6×10^2
여름조건 (28°C, RH82%)	3일	3.3×10^6	9.7×10^2	7.1×10^4	1.4×10^5
	7일	1.0×10^7	3.9×10^3	3.5×10^5	4.2×10^6
	14일	4.8×10^7	8.3×10^3	8.9×10^6	9.4×10^6
겨울조건 (5°C, RH65%)	3일	6.8×10^3	6.2×10^2	3.0×10^3	7.0×10^2
	7일	9.4×10^3	4.7×10^2	9.5×10^3	8.3×10^2
	14일	7.3×10^3	4.2×10^2	4.1×10^3	7.6×10^2

는 고춧가루는 평균 30℃를 상회하는 것으로 추정된다.

실제 고춧가루 가공 공장에서 가공 기계의 청소 빈도에 대한 통계치를 구하기는 어렵다. 대개는 일련의 작업 물량을 처리하는 동안에는 청소를 하지 않고 있어 짧게는 수일에서 길게는 수주간 방치되어 있는 것이 사실이다. 또한 자동화된 가공 라인을 잔여 고춧가루 없이 분쇄, 청소하는 것도 현실적으로 어려움이 있다.

이러한 점을 해결하기 위한 방안의 하나로 롤러 분쇄 타입의 가정용 분쇄기를 사용하여 실험실 규모로 모델링 해 보았다. 표 4-21에 나타난 바와 같이 청결상태가 불량한 경우 잔류 고춧가루에 의한 증식이 관찰되었으나, 분쇄기의 청결상태가 양호할 경우 또는 자외선 조사 처리를 한 경우 대장균군의 증식이 관찰되지 않았다. 현장으로 scale up 하기 위해서는 자외선등의 개수, 규격, 설치 위치 등이 상세히 검토되어야 하겠다. 공장 천정 및 벽면 그리고 각 공정의 이

표 4-21. 분쇄기 청결 및 자외선 조사에 따른 대장균군 분석¹⁾

번호	처리	분쇄기 청소	대장균군
1	건고추	-	3.7x10 ³
2	건고추 분쇄 1 회	0	3.8x10 ³
3	건고추 분쇄 2 회	0	2.0x10 ³
4	3의 분쇄기 1일방치 후 재분쇄	0	4.5x10 ³
5	3의 분쇄기 1일방치 후 재분쇄	X	2.9x10 ⁴
6	3의 분쇄기 자외선조사 ²⁾ 1일 처리 후 재분쇄	X	4.7x10 ³

¹⁾ 실험조건 : 기온 최고 29℃, 최저 22℃, 습도 74%

²⁾ 40W 자외선등과 분쇄기의 직선거리 50cm

송라인의 내부, 분쇄기 등의 가공 기계 주위에 자외선 등을 설치하여 작업이 끝난 야간시간에 점등시키는 것으로 대장균군수를 감소시킬 수 있을 것이다. 아울러 ① 가공기계의 정기적인 청소는 물론 ② 작업자 위생관리 ③ 냉각순환식 건조기 사용 ④ 작업시간의 단축 ⑤ 방서 대책 등에 주의를 기울여야 할 것이다.

라. 자외선살균

고춧가루 제조공정의 최종단계에 있는 자외선살균에 대해 검토하였다. 자외선 살균 장치는 공장에 따라 차이가 있으나 컨베이어벨트를 통과하는 고춧가루 층에 자외선 등을 설치한 타입과 고춧가루를 비산시켜 자외선등 사이를 통과하는 타입으로 나눌 수 있다. 표 4-22에서 볼 수 있는 바와 같이 층 두께 2 mm, 약 1 시간 조사시(약 $4000 \mu\text{W} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$)에 대장균군에 대한 1/100 수준의 경감효과가 나타났으나, 층의 두께가 2 cm 이상의 경우 살균 효과가 나타나지 않았다. 또한 곰팡이 및 효모에 대해서는 효과가 미약했다. 이는 자외선 조사가 투과력이 없어 고춧가루 층의 표면만 살균하기 때문이며 실제 살균공정에는 2 - 5 cm의 이상의 두께로 수초 - 수십초 정도의 살균시간에 불과하므로 미생물 경감효과는 거의 없는 것으로 판단된다. 또한 비산식 타입의 경우 고춧가루 입자가 자외선 등과의 접촉 거리가 짧으나 통과 시간이 수초에 불과해 충분한 살균 효과를 갖지 못하는 것으로 판단된다.

자외선 조사시간에 따른 살균효과를 표 4-23에 나타내었다. 자외선 살균은 자외선 조사량은 조사강도($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)와 조사시간의 곱으로 계산되며, 조사강도는 조사거리에 영향을 받는다. 따라서 현재 고춧가루 공장에서 사용하고 있는 자외선 살균은 조사시간이 짧은 것이 문제이다. 이를 해결하기 위해 다단식 벨트컨베이어 타입의 열풍건조기에 자외선 등을 부착하여 최종제품의 포장 전 건조와 살균을 병행하는 것이 가능할 것이다. 고추의 분쇄작업은 함수율 13 - 14%가 적당한 것으로 알려져 있으나 제 3장에 나타낸바와 같이 수분 함량 17% 전후가 중금속

특히 철분의 제거에 효과적이다. 따라서 최종 제품의 수분함량을 13% 정도로 조절하기 위해서는 분쇄 시 2% 정도의 자체 수분감소율을 감안하면 최소 2-3% 정도의 수분 제거가 필요하다. 이를 위해서는 65℃ 열풍건조시 약 10분 - 20분 정도가 예상되므로 자외선살균을 병행하면 대장균군의 최소 1/10 수준의 감소가 가능하다. 이에 대해 자외선 등을 부착한 열풍건조 장치의 고안 및 대장균군에 대한 살균효과와 아울러 현장적용을 위한 실험이 추후 연구되어야 할 과제이다.

표 4-22. 고춧가루 층 두께에 따른 자외선 살균 효과¹⁾

층의 두께 (mm)	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
대조구	6.7x10 ⁶	4.1x10 ²	5.3x10 ⁶	3.1x10 ⁴
2	4.0x10 ⁴	0.9x10 ²	2.9x10 ⁴	5.8x10 ²
10	3.7x10 ⁵	3.1x10 ²	2.9x10 ⁵	9.7x10 ³
20	8.8x10 ⁶	3.0x10 ²	3.0x10 ⁶	3.2x10 ⁴
30	1.2x10 ⁶	2.8x10 ²	3.2x10 ⁶	1.7x10 ⁴

¹⁾ 두께 2mm, 약 1시간 조사(약 4000 $\mu\text{W} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$)

표 4-23. 자외선 살균 시간에 따른 자외선 살균 효과¹⁾

조사시간 (분)	총균수	곰팡이, 효모	유산균	대장균군
대조구	3.7x10 ⁶	2.1x10 ²	1.8x10 ⁶	1.1x10 ⁴
0.5	4.8x10 ⁶	2.9x10 ²	3.9x10 ⁶	2.8x10 ⁴
1	3.7x10 ⁶	3.7x10 ²	1.1x10 ⁶	1.7x10 ⁴
10	5.8x10 ⁶	1.0x10 ²	3.0x10 ⁶	0.2x10 ⁴
30	3.2x10 ⁵	2.7x10 ²	1.2x10 ⁵	1.7x10 ³

¹⁾ 40W 살균등, 2mm 두께, 직선거리 10cm.

4. 결론

- 가. 홍고추를 수확한 후 건조하기 전 흐르는 물로 1분 1-2회 정도 세척함으로 표면에 오염되어 있는 이물질은 물론 상당량의 미생물을 제거할 수 있다.
- 나. 홍고추의 수세 시 0.5 - 1 ppm의 농도의 오존수를 이용한 결과 log 1단위 (90%) 이상의 살균 효과를 나타내었다.
- 다. 수확고추의 건조시 65℃ - 70℃ 열풍건조가 미생물 경감에 효과적이었으며 자외선조사 병행 시 대장균군의 경우 <10의 수치를 나타내었다.
- 라. 공기세척 공정은 일차적으로 이물질 제거함으로써 미생물 오염의 제거에 필수적이나 근본적으로 과피에 생육된 미생물 제거는 불가능하다.
- 마. 증기세척 및 열풍건조의 공정은 세척효과를 증대시킬 수는 있으나 미생물 제어 효과는 거의 없는 것으로 나타났다.
- 바. 제조공정 중 과피분리기, 분쇄기, 입도선별기 등에 잔류되어 있는 고춧가루 중의 미생물이 증식이 가장 큰 오염원인원으로 나타났다.
- 사. 미생물의 증식 방지를 위한 청결 유지를 위해 공정의 라인 및 가공 기계에 자외선 등을 설치 작업이 끝난 야간시간에 점등시키는 것으로 대장균군수를 감소가 가능하다.
- 아. 현재 사용되고 있는 자외선 살균공정은 조사시간이 짧아 미생물 경감에 효과적이지 못하므로, 최종 제품의 수분함량을 조절하기 위한 열풍건조시 자외선살균을 병행하면 대장균군의 1/10 수준의 감소가 가능하다.
- 자. 대장균군은 살균제품에는 검출되어서는 안되지만('음성'이어야하나) 천연 과채류인 고춧가루의 경우, 공장의 위해요소 관리 기준으로는 원료 입하 시 대장균군 <10, 최종제품에 <10으로 제안한다.

참고문헌

1. 박효근. 1992. 한국고추산업의 현황, 문제점 및 개선 방향. 한국고추연구회지 창간호 1-12
2. 최영욱. 1992. 고추를 소재로한 식품의 이용과 개발. 한국고추연구회지 창간호 73-87.
3. 신현경, 박재복, 김동철 등. 1990-1991. 고추분말의 가공기술개발에 관한 연구. 한국식품개발연구원 제 1, 2 차년도 연구보고서.
4. 박재복, 조용진. 1992. 고추 가공기술의 발전방안. 한국고추연구회지 창간호 63-72.
5. 한응수, 홍성희 배민정 등. 1996. 고추와 고춧가루의 품질관리체계 연구개발. 농협대학 농산물가공기술연구소 연구보고서.
6. 홍성희, 배민정, 장용익. 1997. 농협 고춧가루의 위생성 및 안전성 확보를 위한 연구. 농협대학 농산물가공기술연구소 연구보고서.
7. 홍성희, 배민정. 1999. 농협고춧가루제품 개선에 관한 연구. 농협대학 농산물가공기술연구소 연구보고서.
8. 송형익, 채기수, 김영만, 손규목, 이용수. 1999. 식품위생학. p32-33.
9. 박윤문, 이종화. 2000. 더덕의 저장, 최소가공 및 유통 기술 개발. 농림기술 과제 연구보고서.

제 5 장 고춧가루 가공공장에서 HACCP 계획

제 1 절 서 설

식품위해요소중점관리기준 체계에는 HACCP팀 구성, 제품설명서, 제조공정 설비, 제조·가공 및 유통에 따른 위해요소분석, 중요관리점, 중요관리점의 한계기준, 감시(모니터링) 방법, 개선조치방법, 문서 및 기록유지방법, 검증방법에 관한 내용이 포함되어야 한다. 본 연구과제에서는 고춧가루의 안전성 확보를 위하여 HACCP의 핵심이 되는 위해요소분석과 중요관리점 및 한계기준 설정을 위한 과학적 데이터를 확보하고 이에 근거한 HACCP 체계의 도입을 제안하고자 하였다.

앞의 2 - 4장에서는 현 고춧가루 제조공정에 따랐을 경우 고춧가루 최종제품에서 위생상 문제로 제기될 수 있는 위해요소 및 중요관리점을 파악하였으며 위해성을 경감시킬 수 있는 다양한 기술방안을 검토하고 관리기준 또는 한계기준을 제안하였다. 본 장에서는 연구결과를 총합하여 HACCP 원칙에 따라 재구성함으로써 HACCP 계획 준비를 위한 자료로 활용될 수 있도록 하였다.

제 2 절 위해요소분석과 중요관리점

1. 잔류농약

잔류농약은 화학적 위해요소로서 위해성 여부의 판단근거는 일차적으로 법적 잔류기준치이다. 시중 유통 고춧가루의 모니터링 결과 법적 기준치를 초과하는 농약성분이 검출되었으므로 잔류농약은 위해관리요소가 되어야 한다.

고춧가루의 현 가공공정 단계에 따라 농약을 분석한 결과 농약이 농축되는 공정은 없었으며(수분함량에 의한 농축은 제외) 점차적으로 농약이 감소되는 경향

을 나타냈으나 고추원료에 너무 많은 양이 잔류해 있으면 고춧가루 제품에 농약이 기준치 이상으로 검출될 수 있었다. 생 홍고추의 세척단계(물로 5분 동안 진탕, 고추세척기의 사용)와 연이은 건조단계(자외선조사등이 설치된 열풍건조기 사용)에서 농약을 상당량 제거시킬 수 있으므로 이들 단계를 중요관리점으로 하였다.

가공공장에서 고추원료를 관리하는 방법은 두 가지로 요약된다. 첫째, 고추재배 시부터 농약을 오용하거나 남용하지 않도록 관리하고 수확한 고추를 수세한 후 자외선조사하에서 열풍건조하도록 한다. 이때는 수확 후 또는 수확직전에 농약 잔류량을 검사함으로써 위생관리를 한다. 둘째 건고추 형태로 구매할 경우에는 고추재배농가에서 수세와 자외선조사하에서 열풍건조하도록 권고하고 건고추에 대한 농약잔류검사를 수행한다. 수확 후 건조한 고추를 구입 후 바로 가공공정에 사용할 경우 농약의 제거율은 매우 낮기 때문에 건고추에 대한 농약잔류 검사에서 잔류치가 기준치를 초과하는 것은 고추가공에 사용될 수 없도록 한다. HACCP 계획에는 첫 번째 관리방법을 채택하였다.

중요관리점에서 농약성분의 한계기준은 농약성분마다 다르며 법적 잔류기준치, 감소계수, 분석상의 오차로부터 계산하였다. HACCP 계획에는 생 홍고추를 5분동안 수세하고 자외선조사하에서 열풍건조 했을 때의 제거율로부터 계산된 감소계수를 활용하였다.

2. 중금속

공장산 고춧가루 중 철분의 함량은 38.9 - 112.3 ppm (평균치, 66 ppm) 수준으로 edible caseinates(roller-dried)에 대해 50 ppm으로 정해져 있는 Codex 기준과 비교해볼 때 훨씬 높은 수준으로 혼입되어 있음을 알 수 있다. 철분은 필수영양소이지만 고춧가루에 혼입되어 있는 철분은 위산에 의해 전부 용해되지 못하므로 이물로서 간주되는 위해요소이다.

위해요소 중요관리점은 분쇄단계와 금속검출장치의 통과단계이다. 분쇄직전 고추의 수분함량 조절을 15 - 17%로 조절함으로써 수분함량 12.5%일 때에 비해 철분 함량을 20% 감소시킬 수 있다. 또한 분쇄기로 롤러 밀(재질은 주물)과 커팅 밀을 혼용(예를 들면 분쇄횟수로 1:1 사용)함으로써 철분함량을 50% 감소시킬 수 있다. 기존의 전자식 금속검출장치를 통과시킴으로써 철분함량을 더욱 낮출 수 있는데 이때 장치의 청소관리가 필수적이다.

현재 기존 고춧가루 가공 시 분쇄 전 수분함량은 조절되고 있지 않으며 분쇄를 위해 롤러 밀만을 사용하고 있고 철분의 제거를 위해 전자석 장치를 사용하고 있지만 장치에 부착된 철분을 제거하고 있지 않아서 그 효과를 거두지 못하고 있는 실정이다. 따라서 앞에서 제안한 경감방법을 수용할 때 공장산 고춧가루 제품 중 철분의 함량은 50 ppm 이하가 될 것으로 판단된다. 현재 유통되고 있는 공장산 고춧가루에 함유되어 있는 철분함량이 대부분 100 ppm 이하 수준이므로 50 ppm 수준은 기술적으로 달성 될 수 있는 한계기준이 될 수 있다고 본다.

3. 미생물

식품 중 미생물은 주류, 장류 등 발효 제품 제조에 필요한 것은 물론 요구르트, 김치 등의 유산균처럼 건강에 유용한 것도 있어 모든 미생물이 규제 대상일 수는 없다. 살균 가공 제품의 경우에는 유해 미생물이 아니더라도 일단 미생물에 오염되면(살균이 불충분하면) 미생물 증식으로 인해 산, 가스의 생성 및 이취, 이취가 발생하므로 총균수를 규제하여야 한다. 그러나 연구 결과에서와 나타난 바와 같이 고춧가루 시료의 총균수 즉 일반세균은 유산균인 것으로 나타나 고춧가루의 위생적인 생산을 위해 총균수를 억제 또는 제어하는 것은 유산균수에 영향을 주게 되고 결과적으로 김치 발효에도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 따라서, 천연 조미채소류인 고춧가루의 경우 총균수를 규제할 필요는 없다고 판

단된다.

또한 검토한 모든 유통 고춧가루 시료에서 살모넬라 및 포도상구균 등 병원성 미생물은 검출되지 않아 이에 대한 규제 기준은 '음성(불검출)'로 정하는 것을 제안한다.

대장균은 0:157 균과 같이 자체가 독성을 나타내는 것도 있으나 대부분은 위 해성은 없는 것으로 알려져 있다. 그러나, 원료, 작업조건 등의 청결을 의미한다는 점에서 식품위생의 지표가 되는 미생물이며 많은 가공식품의 경우 대장균 균의 규제를 엄격히 하고 있는 실정이다. 본 연구 결과 유통 고춧가루의 거의 모든 시료에서 대장균균이 검출되어 이에 대한 규제가 필요하다.

대장균 오염의 중요관리점은 홍고추의 세척단계, 제조 공정 중 작업 후 청결, 완제품에 대한 살균이다. 홍고추 수확 후 충분한 세척, 가능하다면 오존수 세척으로 대장균의 경감이 가능하며 자외선등이 설치된 열풍건조기 사용으로 건조단계에서 대장균균을 10(g당 10마리 이하)로 낮출 수 있다. 대장균을 포함한 혐기성 장내 미생물균인 대장균균을 10이하로 하는 것은 비살균 천연 제품에 위생적으로 청결함을 의미한다.

현실적으로 고춧가루 공장에서 대장균균을 효과적으로 경감시키기는 어렵다. 본 연구에서도 제품품질에 영향을 미치거나 고가의 장비가 필요한 방법(예로 적외선살균, 아크방전, 마이크로파 등)에 대해서는 검토하지 않았다. 고춧가루 공장의 가장 큰 문제는 공정이 진행됨에 따라 미생물이 증가하는 것이며 이는 가공기계의 잔류 고춧가루의 청결이 불충분함을 의미한다.

제조 공정상 중요관리점으로 ① 정기적 청소(최소 1회/3일로 제안)와 ② 공장 및 가공기계 주위에 자외선등 설치 ③ 최종제품 열풍건조 및 자외선살균으로 제안한다. 자외선등 설치는 현실적으로 비용이 적게들고 대장균균의 증식억제 및 경감에 효과적인 것으로 판단한다. 또한 최종제품의 수분조절 단계에서 자외선등을 설치한 컨베이어 벨트타입의 열풍건조 단계를 통과시켜 최종제품의 대장균

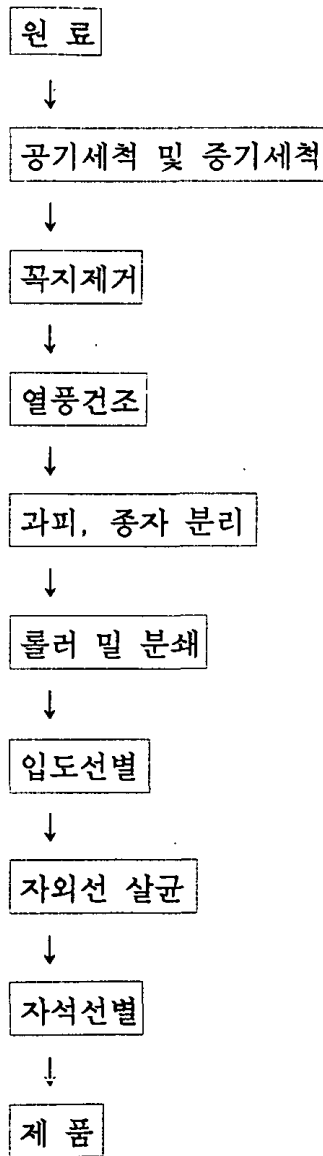
군도 <10으로 규제하는 것이 가능할 것으로 본다.

4. 제조공정의 제안

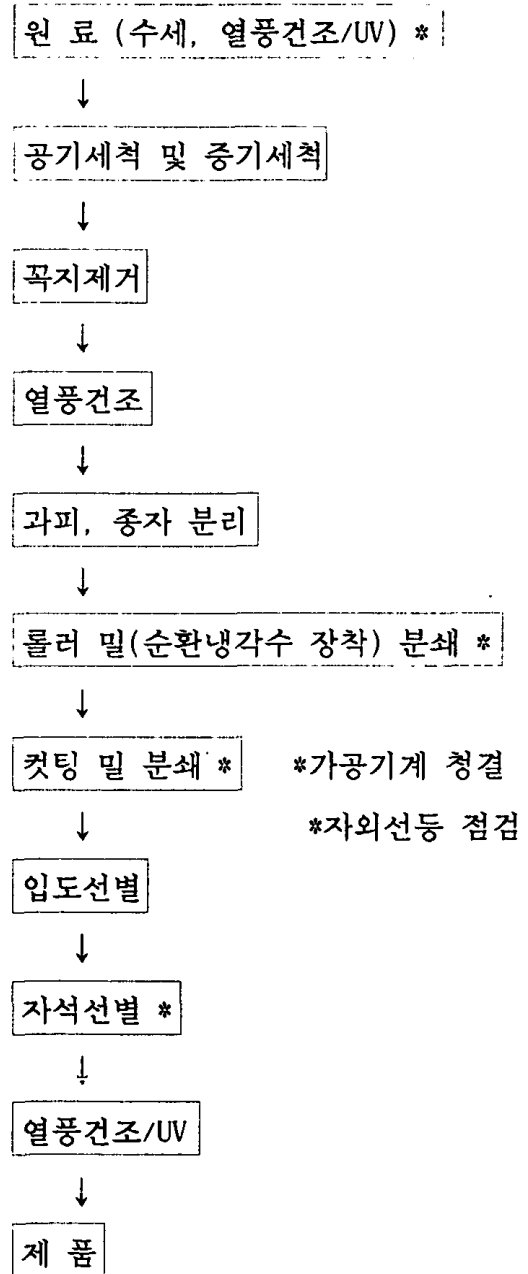
고춧가루 중 중금속(철분), 잔류농약, 미생물(대장균)의 경감을 위해서 앞에서 제시된 중요관리점이 감안된 제조공정을 다음에서 도시하였다. 기존의 공정과는 다르게 보완 및 추가된 설비는 자외선조사장치가 설치된 열풍건조기, 컷팅 밀, 순환냉각수가 설치된 롤러 밀인 반면에 제외 가능한 장치는 증기세척기 및 열풍건조기, 자외선 살균장치이다. 자외선조사장치가 설치된 열풍건조기는 기존의 건조기에 간단히 부착할 수 있어 설비비가 많이 들지 않으며, 건조기 개폐 시 자외선 등의 on/off를 조정할 수 있도록 하면 안전의 문제도 해결될 수 있다.

공장내의 벽면, 천정 및 가공 기기 주위에 자외선 등을 설치하고 타이머 작동에 의한 조절로 작업이 끝난 야간에 점등 주간에 점멸하도록 하면 적은 비용으로 작업의 청결, 특히 대장균의 오염방지 및 제어에 효과적이다. 증기세척기 및 자외선살균장치는 미생물 제어에 효과가 크지 않다는 의미에서 신규 고춧가루 공장 설립 시에는 설치 않아도 되는 공정이라 판단되나 기존의 공장에서는 증기세척 및 자외선살균 시간의 증대로 세척 및 미생물 제어 효과를 기대할 수 있다고 본다.

<현 공정도>



<수정된 공정도>



* 중요관리점

제 3 절 HACCP 계획

제조 공정	위해 종류	방지방법	관리사항		점검방법	
			관리항목	한계기준	방법	주기
원 료	잔류 농약	-고추세척기로 수세 -열풍/UV 건조 -잔류농약 분석, 시험성적서	홍고추 중 농약성분	chlorpyrifos 1.0 ppm fenitrothion 0.2 ppm parathion 0.5 ppm EPN 0.2 ppm Endosulfan- α 1.5 ppm Endosulfan- β 1.3 ppm Cypermethrin- α 0.8 ppm Fenvalerate 2.0 ppm Deltamethrin 0.3 ppm	실험 시험 성적서	입고시
	이물	-공기 및 증기세척	이물	불검출	관능검사	입고시
	미생물	-고추 수세 -오존수 사용 -열풍/UV 건조	병원성균 대장균군	불검출 < 10/g	실험 시험 성적서	입고시
제조 공정	분쇄 공정	중금속 혼입 -분쇄전 수분 함량 17%로 조절 -롤러 밀과 커팅 밀의 혼용 -금속검출기 통과	철분	50 ppm	실험	필요시
	전 공정	미생물 증식 -롤러 밀에 순환 냉각장치 설치 -롤러 밀의 청결 관리	대장균 검사 기계 청결 자외선등	< 10/g 청결상태 점등상태	실험 작업일지	1회/월 매 3일 매일
최종 제품	미생물	- 열풍/UV 건조	병원성균 대장균군 수분	불검출 < 10/g < 13%	실험 시험 성적서	출고전