J. Fd Hyg. Safety
Vol. 24, No. 4, pp. 299~306 (2009)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

고추 중 오크라톡신 A와 아플라톡신의 오염도 조사 및 저감화방안 연구

김동호 · 장한섭 · 김영민 · 안종성*
국립농산물품질관리원 시험연구소

Survey for contamination and study for reduction of ochratoxin A and aflatoxin in red pepper

Dongho Kim, Hansub Jang, Yeongmin Kim, and Jongsung Ahn*
National Agricultural Products Quality Management Service, Seoul, Korea
(Received June 9, 2009/Revised August 10, 2009/Accepted September 28, 2009)

ABSTRACT - Aflatoxin (AF) and Ochratoxin A (OTA) are carcinogenic and possible carcinogenic mycotoxins respectively produced by *Aspergillus* spp *or Penicillium* spp. The study for contamination survey and proposal for reduction of mycotoxin in red pepper were carried out. 192 samples were collected at such various stages and markets as pre/post-harvest stages, internet shopping mall /super-market and small stakeholder mill/geographically indicated company. As only 2 samples were positive for aflatoxin, so contamination rate was 1.04%. In the meanwhile, contamination rate for ochratoxin A was 21.88% and a various amount of OTA was detected in 42 positive samples. 6 samples were found to be contaminated at higher level than 5 μgkg^{-1} for ochratoxin A, which was established recently as a maximum permissible limit in korea. There was no difference in degree of contamination with regard to cultivation type because any mycotoxin was not found at all in both organically and conventionally grown red pepper. But, there was statistically significant difference in the process of manufacturing. Finished products were OTA-contaminated at a level of 2.32 ± 6.54 μgkg^{-1}(mean ± SD), even though OTA was not detected in deep frozen red peppers right after long term storage. And contamination for OTA was a level of 0.33 ± 0.91 μgkg^{-1}(mean ± SD) in red paprika powder after uv sterilization, while the contamination for OTA was 2.78 ± 4.49 μgkg^{-1}(mean ± SD) in non-uv sterilized powder. In addition, our investigation shows that higher OTA contamination occurred in some of famous brand products sold in super-market and domestic products than products collected through on-line shopping or from small stakeholder mills and imported products respectively, however, difference was not statistically significant.

Key words: aflatoxin, ochratoxin, mycotoxin, red pepper

고독성 곰팡이독소인 아플라톡신(Aflatoxin, AFs)이 알려진지 약 40년이 지났고 지금까지 약 400여종의 곰팡이독소(mycotoxins)가 보고되었다. 상당수의 곰팡이독소는 발암성(carcinogenic), 성호르몬 교란성(estrogenic), 신경독성(neurotoxic) 및 신장독성(nephrotoxic)을 띠거나 동물의 면역기능을 저하시키는 것으로 알려져 있다[19,27]. 현행 식품위생법과 사료관리법에 따라 유해물질로 정의된 곰팡이독소는 아플라톡신과 오크라톡신A(OTA)로 아스퍼질러스 속(*Aspergillus* spp) 또는 페니실리움 속(*Penicillium* spp) 곰팡이에서 생성되고 작물이 재배되고 있는 동안 오염되거나 수확 후 저장과정에 곰팡이가 증식하면서 2차대사산물의 일종으로 생성된다[19].

아플라톡신 B_1(Aflatoxin B_1)은 1960년대에 영국에서 아플라톡신에 의한 칠면조가 집단 폐사되면서 그 독성이 알려지기 시작했다. 대부분이 저장 곡물에서 검출되고 있으며, 특히 땅콩, 호두, 면실 등의 유지종자와 고추, 후추 등의 향신료의 오염도가 크다[5,7]. 아플라톡신에 오염된 곡물을 재활용하기 위한 다양한 방법들이 시도되었으며, 고온고압의 암모니아를 가하거나 오존을 처리하여 아플라톡신의 락톤링(lactone ring)을 개열함으로써 독성을 저감시키는 방법 등이 고안되었으나 식품의 다른 영양성분과도 비 특이적으로 반응하여 식품의 품질을 저하시키거나 다른 독성물질을 생성시키는 등의 부작용이 알려지면서 이러한 화학적 처리기술들은 현장에서 외면 받게 되었다[4-6,29]. 이와 같이 대부분의 무독화 기술은 심각한 부작용이 있어 아플

*Correspondence to: Jongsung Ahn, National Agricultural Products Quality Management Service, 560. 3-Ga,Dangsan-Dong, Youngdeungpo-Gu, Seoul, Korea
Tel: +82-2-2165-6141, Fax: +82-2-2165-6008
E-mail: ahnjs@naqs.go.kr

라톡신의 생성을 예방하거나 최소화하는 관리기술이 최상의 선택임이 널리 인식되고 있다. 전 세계 후추의 40%를 생산하는 인도의 경우 소농업인이 생산하는 후추를 국제식량기구(FAO)의 지원 하에 인도정부에서 방사선조사·멸균처리한 후 수출하고 있다[15].

오크라톡신 A는 토양에 존재하는 부패곰팡이인 아스퍼질러스와 페니실리움 속 곰팡이에서 생성되며 수확기의 작물을 감염시킨다. 특히 미숙과 및 그 종자보다는 당 함량이 높은 과숙과 및 그 종자를 쉽게 감염시킨다. 신장독성을 일으키고 발칸반도신장풍토병(Balkan endemic nephropathy)의 원인으로 추정되고 있다[3,19]. 커피나 포도주 등을 오염시키는 빈도가 높아 선진국에서 이에 대한 연구가 많이 되어 있으며 세계식량기구(FAO) 등의 국제협력으로 남미의 커피 생산지에서 적절한 수확 후 관리를 통해 안전한 커피제품을 생산할 수 있게 된 성공사례가 있다. 커피 재배과정보다는 수확 후 건조하는 과정에 발생하는 것으로 알려져 있다[18,19]. 또한 포도에서 오크라톡신을 생성하는 곰팡이 중 아스퍼질러스 나이거(*Aspergillus niger*)는 산업용으로 많이 이용되고 있고 아시아에서는 일부 식품을 발효하는데 사용되기도 하여 이 곰팡이의 이용을 재평가해야 한다는 주장도 제기되고 있다[16]. 우리나라에서는 김치 및 요리 향신료로 많이 사용되는 고춧가루와 메주, 된장, 고추장 등 발효식품에서 오크라톡신 A가 검출된 사례가 있어 전통식품 등 관련식품의 안전성 확보를 위하여 조사연구를 실시할 필요가 있다[3].

본 연구를 통하여 재배과정과 저장, 유통의 모든 과정에서 고춧가루 중 곰팡이독소 오염현황을 파악하고 그 결과의 분석을 통하여 오염원을 파악하고 그 저감화 방안을 제시함으로써 실질적으로 고춧가루 중에서 곰팡이독소를 제어할 수 있는 방법을 제시하여 식품안전성 확보에 활용할 수 있도록 하고자 하였다. 현재 국립농산물품질관리원에서 인증하여 관리하고 있는 지리적 표시, 친환경 유기고추 및 고춧가루를 대상으로 조사하였으며, 대조군으로서 일반 재배 고추와 일반유통고추를 비교하였다.

재료 및 방법

실험재료

홍고추 및 건조저장고추, 고춧가루를 대상으로 총 192점의 시료를 유형별로 구분하여 채취하였다. 재배방법의 차이에 따른 오염도 비교를 위하여 홍성, 영양, 안동 지역의 유기인증재배고추와 농약을 적절히 사용하는 일반재배고추를 총 41점 수거하였으며, 저장과 제조과정에서의 오염도 확인을 위하여 청양, 영양, 괴산 지역의 지리적 표시 등록제품을 저장과 제조의 각 단계에 따라 68점 채취하였다. 또한 유통형태에 따른 곰팡이독소 오염도 조사를 위하여 판매유형에 따라 대형마트, 가락동 도매시장 그리고 인터넷을 통하여 총 83점을 구입하였다. 구체적인 시료채취경로와 수는 Table 1과 같다.

실험 방법

연구방법

고추에서 오염 빈도가 낮은 독소로 알려진 아플라톡신과 오염정도가 심한 오크라톡신 A에 대해 각각 분석과정을 달리하였다. 고춧가루 중 아플라톡신 분석은 1차적으로 ELISA법(Enzyme-linked immunosorbent assay)으로 정성분석하였고, 그 중 양성시료에 대하여 HPLC (High performance liquid chromatography) 분석을 실시하여 다수의 시료를 효율적으로 분석하는데 초점을 맞추었고, 오크라톡신 A는 HPLC 정밀 분석을 통하여 오염도 확인 및 중요관리점(CCP, Critical control point)을 파악하는데 활용하고자 하였다.

재배방식에 따른 곰팡이독소 오염 비교를 위하여 유기고추와 일반재배고추를 비교하였다. 농약 등 화학합성농약을 전혀 사용하지 않고 재배한 유기 홍고추 20점과 농

Table1. Sample numbers of various kinds of red peppers

Agricultural practice type	Storage·manufacture stage		Circulation type	
Organically grown (n=20)	Young-yang geographic indicated *red pepper	Storage (n=25)	Ga-rak market	Domestic[1] (n=13)
		Manufacturing (n=10)		
		Products (n=15)		Imported (n=18)
Conventionally grown (n=21)	Goi-san geographic indicated red pepper	Storage (n=9)	Super market	Domestic[2] (n=30)
		Products (n=4)		
	Chung-yang geographic indicated red pepper	Products (n=5)	Internet	Domestic (n=6)
				Imported (n=16)

1): Domestic (n=13) products of ga-rak market consist of sun dried products (n=4) and heating dried samples (n=9)
2): Domestic (n=30) products of super market consist of sun dried products (n=13) and heating dried samples (n=17)

약안전사용기준을 준수하여 적절히 병충해관리가 된 홍고추 21점을 구하여 열풍건조기를 보유한 고추생산 농가에 위탁 건조 후 두 집단을 비교분석하였다.

화건과 양건의 건조방식에 따른 오염도 조사를 위하여 시중의 대형매장에서 유통되는 태양초 표시제품과 가락동 도매시장에서 태양초 고추 17점를 구매하였으며, 이것을 열풍건조 제품 26점과 비교하였다.

가공과정 중의 곰팡이독소 발생 확인을 위하여 국립농산물품질관리원에서 지리적 표시 등록 제품으로 지정해준 3개 지역 고춧가루 공장을 대상으로 Fig. 2에서와 같이 제조과정 중 자외선(UV, ultraviolet) 살균 과정이 있는 공장과 없는 공장의 두 가지 형으로 구분하여 비교하였다. 각각 단계 별로 저장 중인 고추와 제조 과정 중의 고추, 그리고 완제품의 포장된 고추를 각각 수거하여 비교 분석하였다.

유통 유형별로 제품의 제조 방식이나 재고 보관 방식이 차이날 것으로 예상되어 3가지 유통 유형으로 분류하여 비교 분석하였다. 제조원이 투명하고 자체 상표를 갖는 제품이 유통되는 대형 매장에서 국산 30점, 중간 수집상이 농가에서 건고추를 구매하여 저장한 후 방앗간 형태의 소규모 제조업체가 판매하는 가락동 도매시장에서 국산13, 수입산18점, 인터넷에서 수입산 22점, 국산 6점을 각각 구입하였다.

유통 과정 또는 소비 단계에서 고춧가루가 장기간 방치되는 경우를 가정하여 34점의 시료를 반분하여 8월에 최고온도 30°C 이상의 고온다습한 환경에서 20여 일간 방치하였고 나머지 반분한 제품은 냉장보관한 후 비교 분석하였다.

오크라톡신과 아플라톡신의 분석

아플라톡신과 오크라톡신 A의 분석은 기존에 발표했던 면역친화컬럼(Immunoaffinity column, IAC)을 이용한 사료에서의 곰팡이독소 분석법을 이용하였다[23,24]. 면역친화컬럼은 원하는 독소에 매우 특이적으로 작용하므로 시료종류에 따른 특별한 차이점은 없었다. 사용 시약으로 OTA 분석을 위하여 OTA 표준품(50 μg/ml, Supelco, USA), 면역친화컬럼(OCHRAPREP, 3CC, R- Biopharm, Scotland), PBS (Phosphate buffered saline, pH 7.4, Sigma, USA), 초산(Acetic acid, Sigma, USA), 아세토니트릴(Acetonitrile, Merck, Germany)을 사용하였다. 아플라톡신의 ELISA 정성분석을 위하여 Romer사와 경상대의 Aflatoxin Test KIT를 사용하였으며, HPLC 정량분석을 위하여 AFs 표준품(AFs Mixture, Supelco, USA), 면역친화컬럼(AFLAPREP, 3CC, R- Biopharm, Scotland), 브로민화칼륨(KBr, Sigma, USA), 질산(Nitric acid, 동우, Korea)과 메탄올(Methanol, Merck, Germany)을 시약으로 사용하였다. 기기로는 형광검출기 (G1321A fluorescence detector)가 장착된 HPLC (Agilent 1100 series, Agilent, USA,)에 OTA는 Agilent사의 ZORBAX Extend-C_{18} column (Reversed-phased column, 4.6 × 150 mm, 3.5 μm, USA)과 Guard column(C_{18}, 5 μm, USA)을 장착하여 사용하였으며, AFs 분석에는 Agilent사의 ZORBAX Extend-C_{18} column (Reversed-phased column, 4.6 × 150 mm, 3.5 μm, USA)과 Guard column (C_{18}, 5 μm, USA)을 사용하였다. AFG_1과 AFB_1의 검출감도를 높이기 위해서 C_{18}컬럼과 검출기 사이에 코브라셀(Kobra cell, R-Biopharm, Germany)을 연결하여 분석하였다. 전처리과정에는 시료분쇄기(Perten, Sweden), 균질기(OMNI, USA), 화학천칭(Sartorius, Germany), Vacuum system (Agilent, USA), Mili-Q RiOs/Elix water purification system (Millipore, USA) 등을 동일하게 사용하였다. OTA는 Acetonitrile : Water : Acetic acid (51:47:2 v/v)를 제조하여 이동상으로 사용하고, 유속은 1.0 ml/min로 설정하였으며 40°C에서 10분간 분석하였다. 주입량으로 50 μl를 사용하고, 형광검출기의 검출파장으로 Excitation wavelength 333 nm, Emission wavelength 443 nm로 설정하였다. 이때 OTA의 머무름 시간은 대략 5 min 정도이었다. AFs는 Methanol : Water (50:50 v/v, with 119 mgKBr/1L, 4M nitric acid 350 μl/L)를 제조하여 이동상으로 사용하였고 유속은 1.0 ml/min로 설정하였으며 35°C에서 15분간 분석하였다. 주입량은 20 μl 이었으며, 형광검출기의 검출파장을 Excitation wavelength 362 nm, Emission wavelength 426 nm로 설정하였다.

검출된 오크라톡신 A와 아플라톡신B_1의 확인시험을 위하여 API 3200 분석기(Applied Biosystems, USA)를 이용한 LC/MS/MS 분석을 실시하였다. ESI Positive ion mode로 분석하였으며, 5500V로 ion spray voltage를 설정하였다. Sigma사의 Ammonium acetate (A·A, USA)와 Formic acid (F·A, USA)을 이용하여 용액 A(5 mM A·A + 0.1% F·A/water)와 용액 B(5 mM A·A + 0.1% F·A/methanol)의 구배용액을 이동상으로 사용하였으며, C_{18} 역상 컬럼 (2.1 × 100 mm, 3 μm, Phenomenex, USA)을 이용하였다. 유속을 250 μl/min로 설정하였고 주입량은 20 μl로 하였다. OTA의 경우 404→239와 404→102를 MRM (Multiple Reaction Monitoring) 쌍으로, AFB_1의 경우 313→241과 313→128을 MRM 쌍으로 하여 분석한 결과 표준물질과 양성시료에 동일한 피크가 나타남으로써 시료에서 검출된 물질이 표준물질과 같은

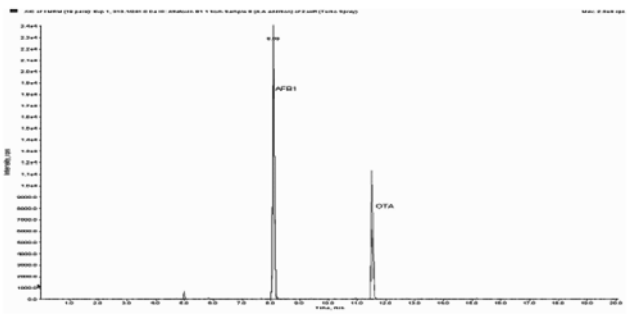

Fig. 1. LC/MS/MS chromatograms of AFB_1 (9.3 $\mu g kg^{-1}$) and OTA (20 $\mu g kg^{-1}$).

물질임을 확인할 수 있었다. 각 성분의 MRM 쌍에 대한 크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

결 과

아플라톡신과 오크라톡신의 분석 결과

위의 분석법에 따라 분석한 결과 아플라톡신은 192점의 모든 시료 중 일반 유통품 2점에서 아플라톡신B_1이 0.86 μg kg^{-1}와 4.03 μgkg^{-1}로 검출되어 1.04%의 오염도를 보였으며, 오크라톡신 A는 0.840~34.96 μgkg^{-1} 수준으로 42점에서 검출되어 21.88%의 오염도를 나타내었다. 고춧가루에서 허용기준치로 설정된 5 μgkg^{-1} 이상검출된 시료는 6점으로 나타났다. 아플라톡신의 분석 결과는 Table 2와 같고 오크라톡신 A의 분석결과는 Table 3과 같다.

재배에게 유통까지의 각 단계별 비교집단(group) 간 곰팡이독소 오염에 대한 해석은 다음과 같다.

재배 · 수확 단계

유기고추와 일반재배고추의 비교 '08년도산 유기재배 홍고추와 일반재배 홍고추를 건조하여 분석결과 Table 4와 같이 모든 시료에서 오크라톡신과 아플라톡신이 검출되지 않았다. 학계와 일반인들 사이에 곰팡이독소 오염과 농약사용에 관한 오랜 논쟁으로 곰팡이독소 위해성 측면에서 농약을 적절히 사용하여 곰팡이 생장을 억제한 농산물이 유기농산물 보다 안전하다는 주장이 있으나[25,26] 재배방식에 따른 곰팡이독소 오염도의 차이는 확인할 수 없었다. 오크라톡신과 아플라톡신을 생성하는 아스퍼질러스 속 곰팡이는 작물체가 수확기에 잦은 비에 노출되거나 과숙한 경우 또는 과실이 땅에 떨어졌을 때 포자가 과실표면에 부착되는 것으로 알려져 있으며[28], 곰팡이독소는 2차 대사산물로서 곰팡이 성장을 완료한 후 즉 최소한 10여일이 지나야 생성되는 것으로 알려져 있다. 따라서 전('08)년도에는 수확기인 9월에 강우량이 적었고 햇볕이 좋았으므로 오크라톡신이나 아플라톡신을 생산하는 곰팡이 포자가 과실체에 접종되었을 가능성이 낮았다. 설령 오크라톡신이나 아플라톡신을 생성하는 곰팡이가 부착되었다 할지라도 수확 후 2일내에 열풍건조기에서 55°C로 1일 동안 건조하였으므로 시간적으로 독소를 생성할 수 없었을 것으로 판단된다. 유기재배 홍고추에서 곰팡이로 보이는 푸른색 얼룩이 많이 관찰되어 약 500 g씩 12점(대조군으로 일반재

Table 2. Occurrence of aflatoxin in the red pepper

Category	Positive	Maximum concentration (μgkg^{-1})	Average (μgkg^{-1})	Rate of occurrence (%)
Cultivation stage (n=41)	ND	ND	ND	ND
Storagemanufacture stage (n=68)	ND	ND	ND	ND
Circulation stage (n=83)	2	4.03	0.06	2.41
Total (n=192)	2	4.03	0.02	1.04

ND: Not Detected

Table 3. Occurrence of Ochratoxin A in the red pepper

Category	Positive	Maximum concentration (μgkg^{-1})	Average (μgkg^{-1})	Rate of occurrence (%)
Cultivation stage (n=41)	ND	ND	ND	ND
Storage·manufacture stage (n=68)	11	34.96	1.16	16.18
Circulation stage (n=83)	31	33.59	1.23	37.35
Total (n=192)	42	34.96	0.27	21.88

ND: Not Detected

Table 4. Occurrence of Ochratoxin A according to type of agricultural practice in the red pepper

Comparison group		Average (μgkg^{-1})	
Group1	Group2	Group1	Group2
Organically grown (n=20)	Conventionally grown (n=21)	ND	ND
Dried after washing organically grown samples (n=12)	-	ND	-
-	Dried after washing conventionally grown samples (n=10)	-	ND

ND: Not Detected

Table 5. Occurrence of Ochratoxin A according to comparison groups of storage and manufacturing stage in the red pepper

Comparison group		Average (μgkg^{-1})	
Group1	Group2	Group1	Group2
Storage (n=34)	Products (n=34)	ND	$2.32 \pm 6.54^{*}$
Sterilization (n=19)	Non-sterilization (n=10)	0.32 ± 0.90	$2.78 \pm 4.49^{*}$
Heating dried (n=26)	Sun dried (n=17)	0.82 ± 1.09	3.83 ± 9.27

*: $p < 0.05$
ND: Not Detected

배 홍고추 10점)을 골라 세척한 후 건조시켜 분석해 봄으로써 독소오염 저감화 가능성을 조사하고자 했으나 육안검사에 따른 우려와 달리 원 시료와 마찬가지로 오크라톡신과 아플라톡신은 검출되지 않았다. 유기고추에서 육안으로 식별된 곰팡이는 주로 작물에 병해를 일으키는 푸사리움 속 등의 곰팡일 수 있고 이에 따른 곰팡이독소 종류 또한 달라 이번 연구의 목적 성분이 아니었으므로 그 오염여부를 확인할 수 없었다.

저장 · 제조 단계

고추의 저장 제조단계에서의 비교집단(group) 간 곰팡이 독소 오염도는 Table 5와 같다.

건조방식 고추를 수확하여 건조하는 방식은 크게 2가지가 일반적이며, 햇볕을 이용해 자연 건조하는 태양초 제조방식과 열풍건조기에서 온도를 조절하여 건조하는 화건방식이 있으며 중간형으로 하우스 내에서 건조하는 방식이 있다. 고추생산량이 많은 지역에서는 열풍건조 하는 경향이 있으며 소비자들 사이에 태양초 고추의 색택과 품질에 대한 선호도가 높아 일부지역에서는 천일건조가 이루어진다. 외국(중국, 헝가리, 스페인 등)에서는 태양초를 만들지 않고 절단한 홍고추를 열풍건조 시키는 방법을 쓰기 때문에 태양초의 건조나 부패와 관련한 문제가 없고 부패곰팡이에 의해 유발되는 식품위생문제를 다룰 필요가 없다.

태양초를 만드는 과정에 곰팡이 번식에 의해 20~30% 정도가 변질되어 희나리고추가 생길 가능성이 클 뿐만 아니라 독소 오염우려도 크므로 시중에서 대형매장에서 유통되는 태양초 표시제품과 가락동 도매시장 고춧가루 방앗간에서 태양초 고추 17점(대조군으로 화건 제품 26점)를 구매하여 열풍건조 제품과 비교하였다. Table 5에서 보듯이 태양초 고추의 오크라톡신 잔류량이 $3.99 \pm 9.27\ \mu gkg^{-1}$인 반면 화건 제품의 잔류량은 $0.82 \pm 1.09\ \mu gkg^{-1}$로 조사되어 태양초 고추가 화건 제품 보다 오크라톡신 오염정도가 심한 것으로 판단되나 t-검정 결과 두 집단이 유의하게 차이가 나지 않은 것으로 나타났다.

가공과정 농산물품질관리원에서 지리적 표시 등록업체로 지정해준 고춧가루 공장 3곳을 대상으로 파악한 결과 Fig. 2에서와 같이 두 가지 형으로 분류하여 비교하였다. 2008년 현재 지리적 표시 등록된 3지역 모두 화건을 하고 있었고 1개 조합을 제외하곤 모두 농가단위에서 고추 수확 후 열풍 건조한 다음 조합에서 수매하여 가공하고 있었다. 농가단위에서 홍고추를 건조하여 건고추로 수매하는 경우와 홍고추를 수매하여 공동으로 건조하여 가공하는 방식이 각각 장단점을 갖을 것으로 생각되나 개별농가에서 건조하는 과정의 위생관리 상태가 천차만별인 방식보다는 홍고추를 공동 집하하여 결점과 또는 과숙고추를 제거한 후 세척하여 곰팡이 포자의 적재량을 줄여서 건조하는 방식이 바람직할 것으로 예상되어 첫번째 중요오염원(CCP)로 추정하였다. 고춧가루제조 후 살균단계의 유무에 따른 유형을 둘로 나누고 그 단계를 두 번째 중요오염원(CCP)으로 추정하였다. 그러나, 원료고추의 수집방법에 상관없이 공장에서 저장중인 건조고추 34점에서는 곰팡이 독소가 검출되지 않음에 따라 주요오염단계로 생각할 수 없었으며, 고춧가루제조 후 완제품 34점에서 오크라톡신 A의 오염정도가 $2.32 \pm 6.54\ \mu gkg^{-1}$로 조사되어 t-검정결과 두 집단이 유의하게($p < 0.05$) 차이가 있는 것으로 나타났다.

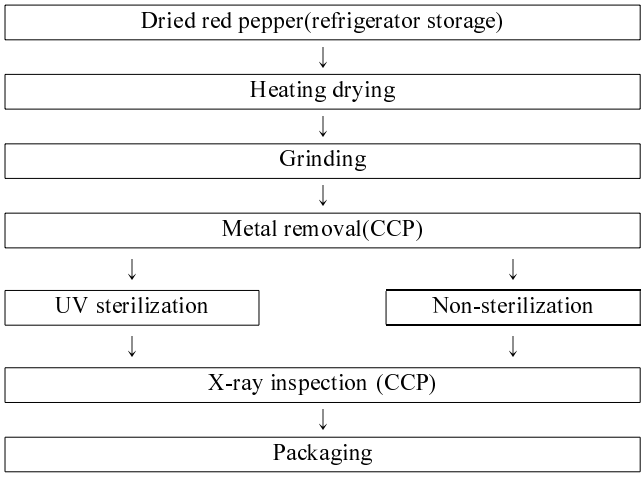

Fig. 2. General processing for red pepper production

위 건고추 상태의 시료는 1~2년간 0~5°C 저온저장 중이었으며 일부 공장에서는 저장고에서 재 흡습되는 것을 방지하기 위해 진공 포장하여 관리하고 있었다. 수분함량 14% 정도로 건조하여 저온 저장하면 독소를 생성할 만큼 곰팡이가 생장하지 못하나 곰팡이가 사멸되거나 제거되었음을 의미하지는 않는다. 고춧가루 제조 중 살균 과정을 거치는 공장에서 생산된 고춧가루 19점과 살균과정을 거치지 않는 공장제품 10점에 대해 오크라톡신 잔류량을 분석한 결과 각각 $0.33 \pm 0.9\ \mu gkg^{-1}$과 $2.78 \pm 4.49\ \mu gkg^{-1}$으로

t-검정결과 유의하게($p < 0.05$) 차이가 있는 것으로 나타났다.

위 비교결과 저장원료 고추를 제품으로 생산하기 위해 상온 보관하는 단계가 시작되는 중간 제품과 완제품에서 오크라톡신이 검출되었다는 사실로부터 오크라톡신 생성 곰팡이에 오염된 고추를 건조 전 또는 가루제조 전에 제거하거나 곰팡이를 사멸시키지 않으면 냉장에서 상온 보관으로 이행하는 초기에 독소가 생성됨을 알 수 있었다.

그러나, 이러한 결과는 실험에 사용한 원료고추가 그대로 완제품으로 제조된 것이 아니기 때문에 직접적으로 고춧가루 제조 단계나 자외선 조사단계를 주요오염단계로 단정지울 수는 없다. 그래서 우리는 자외선조사를 통하여 곰팡이과 곰팡이독소를 저감화시킬 수 있는지를 검증하기 위하여 OTA로 오염된 고춧가루로부터 OTA 생성균주를 분리했으며, 실험은 계속 진행 중에 있다.

유통단계

고추의 유통단계에서의 비교집단(group) 간 곰팡이독소 오염도는 Table 6와 같다.

유통 유형별 차이

비교분석 유통유형별로 제품의 제조방식이나 재고 보관 방식이 차이날 것으로 예상되어 대형유통매장, 가락도매시장, 인터넷 구매의 3가지 유형으로 분류하여 시료를 채취하였다. 분석결과 유통업체 구입제품 $1.82 \pm 6.06\ \mu gkg^{-1}$, 가락동 도매시장 구입제품 $1.24 \pm 3.99\ \mu gkg^{-1}$, 인터넷구입제품 $0.44 \pm 0.68\ \mu gkg^{-1}$이었고 의외로 유명브랜드 제품이 오크라톡신 잔류량이 큰 것으로 조사되었으나 t-검정결과 각 집단간의 차이는 없었다.($p > 0.05$) 그러나, 이런 다소 의외의 결과는 Table 3에서와 같이 국산고추가 수입산 고추보다 오크라톡신 오염도가 높은 경향을 보이는 것과 연관이 있을 것으로 추정된다. 즉, 대형매장에서 구매한 제품은 전량 국산이었고 가락동 도매시장 제품은 국산제품비율이 59%이었으며, 인터넷제품은 23%로 국산 제품의 비중이 높을수록 오염도가 큰 경향과 일치했다.

원산지에 따른 차이 비교분석

유통 중인 국산 고춧가루의 오크라톡신 잔류량은 $1.79 \pm 5.62\ \mu gkg^{-1}$, 중국산은 $0.44 \pm 0.82\ \mu gkg^{-1}$로 국산이 다소 높으나 t-검정결과 유의하게 차이나지 않았다. 192점 중 2점이 아플라톡신에 오염되었고, 2점 모두 국산이었다. 수확기에 다습한 한국에 비해 중국 고추재배지역은 건조하여 작물체 상태에서 고추를 건조한 후 수확하는 것으로 알려져 있을 만큼, 한국의 기상조건이 아스퍼질러스 속 곰팡이가 서식하기 에 더 좋아 오염가능성이 큰 것으로 판단된다. 아플라톡신이 검출된 제품은 제조 유통환경이 최악이었을 것으로 추정되며 시중에 유통되지 않도록 차단하는 체계 구축이 시급한 것으로 판단된다.

악화 모형실험결과 해석

유통과정 또는 식탁에서 고춧가루가 장기간 방치되는 경우를 가정하여 34점의 시료를 반분하여 8월에 최고온도 30°C 이상의 고온다습한 환경에서 20여 일간 방치하였고 나머지 반분한 제품은 냉장보관한 후 분석한 결과 냉장보관 제품의 오크라톡신 잔류량은 $0.66 \pm 1.29\ \mu gkg^{-1}$이었으며, 20일간 방치한 제품은 $1.13 \pm 2.76\ \mu gkg^{-1}$으로 두 집단이 유의하게 차이가 나지 않았다. 이런 결과는 고춧가루 제조 시 수분함량이 14%이하이므로 출고 이후 재 흡습되지 않도록 주의만 한하면 곰팡이 생장의 제한요인인 수분활성도가 낮아 독소오염이 악화되지 않는다는 사실을 보여준다. 또한 최근에 길항적인 효모를 이용해 곰팡이 억제를 방지하는 기술들이 개발되고 있듯이 유통단계에서 고춧가루의 미생물 생태군이 이미 안정되어 유해한 곰팡이가 쉽게 침입하지 못하는 것으로도 해석할 수 있다.

고 찰

본 연구를 통하여 고추에서의 곰팡이독소 오염실태를 확인할 수 있었다. 아플라톡신은 192점의 시료 중 2점에서 검출되어 그 검출율은 낮았으나 발암물질로 위험성 또한

Table 6. Occurrence of Ochratoxin A according to comparison groups of circulation stage in the red pepper

Comparison group		Average (μgkg^{-1})	
Group1	Group2	Group1	Group2
Domestic (n=49)	Imported (n=34)	1.79 ± 5.62	0.43 ± 0.82
GI[1] (n=34)	Non-GI[2] (n=83)	2.32 ± 6.54	1.24 ± 4.38
Ga-rak market (n=31)	Grand market (n=30)	1.24 ± 3.99	1.82 ± 6.06
Ga-rak market (n=31)	Internet (n=22)	1.24 ± 3.99	0.44 ± 0.68
Grand market (n=30)	Internet (n=22)	1.82 ± 6.06	0.44 ± 0.68
Before 20days storage at room tem. (n=34)	After 20days storage at room tem. (n=34)	0.66 ± 1.29	1.12 ± 2.76

1): GI products are certified by National Agricultural Quality Service as geographically Indicated ones.
2): Non-GI products are not certified by National Agricultural Quality Service.

크므로 양성시료의 경우 철저한 관리가 필요한 것으로 생각된다. 오크라톡신의 경우 평균 21.88%의 오염도를 보였다. 곡류에서 허용기준치가 5 μgkg^{-1}로 고시되어 있는 상태로 5 μgkg^{-1}이상 오염된 시료도 6건으로 3.13%의 오염도를 보였다. 역시 오염된 시료의 경우 강화된 위해물질 관리 프로그램이 필요한 것으로 생각된다. 또한 재배단계에서 유통과정의 전 과정에 걸쳐 시료를 분석한 결과 곰팡이 독소는 재배, 저온저장의 상태에서는 비교적 안전하며, 미생물의 제어 없이 고춧가루의 제조와 유통 시 곰팡이가 활성화 또는 증식하여 독소를 생성하는 것으로 생각할 수 있었다. 특히 고춧가루 제조공장에서 저장중인 고추와 완제품 간, 자외선 살균 유무에 따른 오염도가 통계적으로 유의적인 차이를 보임에 따라 고춧가루에서 곰팡이 및 독소를 제어할 수 있는 중요관리점으로 생각할 수 있었다. 이상의 연구 결과와 곰팡이독소의 일반적인 성질을 기반으로 생각하여 볼 때 고춧가루 중 적절한 곰팡이독소 관리를 위해서는 수확한 고추의 적절한 건조 및 저온저장과, 고춧가루 제조과정에서의 자외선조사 등에 의한 독소생성균의 초기오염도 저하 노력이 필수적이며, 항상 독소생성균의 오염을 의심할 수 있기 때문에 유통단계 중 냉장유통체계의 유지가 곰팡이독소 생성저감화의 방안으로 생각된다.

요 약

아플라톡신과 오클라톡신은 아스퍼질러스 속 또는 페니실리움속 곰팡이가 생성하는 가장 치명적이고 중요한 곰팡이독소들이다. 우리나라에서 주요한 향신료인 고춧가루 중 곰팡이독소의 오염현황을 파악하고, 그 오염경로를 확인하여 곰팡이독소를 실질적으로 저감화할 수 있는 방안을 제시하고자 하였다.

총 192점의 시료를 재배포장, 가락시장, 인터넷, 대형마트, GI인증 공장에서 채취하였다. 아플라톡신은 192점의 시료 중 2점에서 검출되어 1.04%의 오염도를 보였다. 오크라톡신의 경우 모두 42점에서 검출되어 평균 21.88%의 오염도를 보였으며, 곡류에서 허용기준치로 설정되어 있는 5 μgkg^{-1}이상 오염된 시료도 6건으로 3.13%의 오염도를 보였다.

이러한 오크라톡신의 오염현황을 바탕으로 그 오염원을 파악하고자 하였다. 재배단계에서는 농약을 사용하지 않는 유기 홍고추와 일반재배 고추를 수집하여 동일조건으로 건조하여 비교분석하였으나, 모두 불검출되어 재배단계에서의 곰팡이독소 오염 및 재배방법에 따른 차이를 확인할 수 없었다. 또한 고춧가루 제조단계에서의 곰팡이독소 생성 비교를 위하여 고춧가루 제조 공장에서 저장 및 제조과정의 제품, 완제품으로 각각 구분하여 시료를 분석한 결과 저장중인 시료에서는 모두 불검출이었으나, 완제품에서는 2.32 ± 6.54 μgkg^{-1}의 오염도를 보여 통계적으로 유의적인 차이를 보였다. 또한 제조공장에서 수집한 완제품 간 비교에서도 제조과정 중 자외선 조사 살균과정이 있는 제품과 없는 제품군 간에 0.33 ± 0.91 μgkg^{-1}과 2.78 ± 4.49 μgkg^{-1}의 오염도를 보여 역시 유의적으로 차이가 있는 것으로 나타났다. 따라서 고춧가루에서 곰팡이 및 독소를 제어할 수 있는 중요관리점으로 생각할 수 있었다.

참고문헌

1. 보건복지부: 곰팡이 번식에 의해 변질된 고추의 식품안전성 연구 (2004).
2. 식품의약품안전청: 푸모니신 등 식품의 독소류에 관한 국가안전관리체계 구축 및 위해평가 (2007).
3. 서경원, 김준규, 김태완, 정세영, 김효정: Ochratoxin A의 신장독성감소 방법에 대한 연구. *J. Fd Hyg. Safety*, **13**(2), 121~128 (1998).
4. Millán Trujillo FR, Martinez Yépez AJ.: Efficacy and stability of ammoniation process as aflatoxin B1 decontamination technology in rice. *Arch Latinoam Nutr.*, **53**(3), 287-92 (2003).
5. Park DL.: Effect of processing on aflatoxin. *Adv Exp Med Biol.*, **504**, 173-9 (2002).
6. Martinez AJ, Weng CY, Park DL.: Distribution of ammonia/aflatoxin reaction products in corn following exposure to ammonia decontamination procedure. *Food Addit Contam.*, **11**(6), 659-67 (1994).
7. Hoogenboom LA, Tulliez J, Gautier JP, Coker RD, Melcion JP, Nagler MJ, Polman TH, Delort-Laval J.: Absorption, distribution and excretion of aflatoxin-derived ammoniation products in lactating cows. *Food Addit Contam.*, **18**(1), 47-58 (2001).
8. Monbaliu S, Van Poucke C, Van Peteghem C, Van Poucke K, Heungens K, De Saeger S.: Development of a multi-mycotoxin liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for sweet pepper analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **23**(1), 3-11 (2009).
9. Lattanzio VM, Solfrizzo M, Powers S, Visconti A.: Simultaneous determination of aflatoxins, ochratoxin A and Fusarium toxins in maize by liquid chromatography/tandem mass spectrometry after multitoxin immunoaffinity cleanup. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **21**(20), 3253-61 (2007).
10. Fazekas B, Tar A, Kovács M.: Aflatoxin and ochratoxin A content of spices in Hungary. *Food Addit Contam.*, **2**(9), 56-63 (2005).
11. Taguchi S, Yoshida S, Tanaka Y, Hori S.: Rapid analysis of aflatoxins in raw peanuts, corn, buckwheat and red pepper by a new mini-column cleanup and HPLC using post-column photochemical derivatization system. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi.*,**3**(4), 202-7 (2002).
12. Delcourt A, Rousset A, Lemaître JP.: Microbial and mycotoxic contamination of peppers and food safety. *Boll Chim Farm.*, **133**(4), 235-8 (1994).
13. Park JW, Kim EK, Shon DH, Kim YB.: Occurrence of zearalenone in Korean barley and corn foods. *Food Addit*

Contam., **19**(2), 158-62 (2002).
14. FAO/WHO. Guidelines for the prevention of Mould formation in coffee (2006).
15. FAO/WHO. CODEX VIDEOS 2007 (2007).
16. Visconti A, Perrone G, Cozzi G, Solfrizzo M.: Managing ochratoxin A risk in the grape-wine food chain. *Food Addit. Contam*., **25**(2), 193-202 (2008).
17. Magan N, Aldred D.: Post-harvest control strategies: minimizing mycotoxins in the food chain. *Int J Food Microbiol*., **119**(1-2), 131-9 (2007).
18. Suarez-Quiroz M, Gonzalez-Rios O, Barel M, Guyot B, Schorr-Galindo S, Guiraud JP.: Effect of the post-harvest processing procedure on OTA occurrence in artificially contaminated coffee. *Int J Food Microbiol*., **103**(3), 339-45 (2005).
19. Lopez-Garcia R, Mallmann CA, Pineiro M.: Design and implementation of an integrated management system for ochratoxin A in the coffee production chain. *Food Addit. Contam*., **25**(2), 231-240 (2008).
20. Almela L, Rabe V, Sánchez B, Torrella F, López-Pérez JP, Gabaldón JA, Guardiola L.:Ochratoxin A in red paprika: relationship with the origin of the raw material. *Food Microbiol*., **24**(4),319-27 (2007).
21. Ardic M, Karakaya Y, Atasever M, Durmaz H.: Determination of aflatoxin B(1) levels in deep-red ground pepper (isot) using immunoaffinity column combined with ELISA. *Food Chem Toxicol*., **46**(5), 1596-9 (2008).
22. Hernández Hierro JM, Garcia-Villanova RJ, Rodrguez Torrero P, Toruño Fonseca IM.: Aflatoxins and ochratoxin A in red paprika for retail sale in Spain: occurrence and evaluation of a simultaneous analytical method. *J Agric Food Chem*., **56**(3), 751-6 (2008).
23. Han-Sub Jang, Dong-Ho Kim, Kyung-Eun Lee, and Chan Lee.: Survey of the presence of Ochratoxin A in compound feeds and feed ingredients distributed in Korea. *J. Fd Hyg. Safety*, **22**, 353-358 (2007).
24. Han-Sub Jang, Hyun-Jung Jo, Kyung-Eun Lee, and Chan Lee.: Survey of the presence of Aflatoxins in compound feeds and feed ingredients. *J. Fd Hyg. Safety*, **22**, 346-352 (2007).
25. Gottschalk C, Barthel J, Engelhardt G, Bauer J, Meyer K.: Occurrence of type A trichothecenes in conventionally and organically produced oats and oat products. *Mol Nutr Food Res*., **51**, 1547-53 (2007).
26. Anselme M, Tangni EK, Pussemier L, Motte JC, Van Hove F, Schneider YJ, Van Peteghem C, Larondelle Y.: Comparison of ochratoxin A and deoxynivalenol in organically and conventionally produced beers sold on the Belgian market. *Food Addit Contam*., **23**(9), 910-8 (2006).
27. Mateo R, Medina A, Mateo EM, Mateo F, Jimnez M.: An overview of ochratoxin A in beer and wine. *Int J Food Microbiol*., **119**(1-2), 79-83 (2007).
28. Marino A, Nostro A, Fiorentino C.: Ochratoxin A production by Aspergillus westerdijkiae in orange fruit and juice. *Int J Food Microbiol*., **132**(2-3), 185-189 (2009).
29. Lee LS, Dunn JJ, DeLucca AJ, Ciegler A.: Role of lactone ring of aflatoxin B1 in toxicity and mutagenicity. *Experientia*, **37**(1), 16-7 (1981).