

밀감과피로부터 식이섬유와 Bioflavonoid 정제 중 Fenitrothion 잔류분의 제거

김윤경 · 이미경 · 이서래
이화여자대학교 식품영양학과

Elimination of Fenitrothion Residues during Dietary Fiber and Bioflavonoid Preparations from Mandarin Orange Peels

Yoon-Kyung Kim, Mi-Gyung Lee and Su-Rae Lee
Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University

Abstract

This study was undertaken in order to elucidate the elimination of fenitrothion residues during the dietary fiber and bioflavonoid preparations from mandarin orange peels. Dietary fibers were prepared from contaminated mandarin orange peels through homogenization, enzyme treatment, ethanol precipitation, acetone washing and air drying, at the yields of 17.4% total dietary fiber, 13.1% insoluble dietary fiber and 1.7% soluble dietary fiber. The removal rate of fenitrothion residues at 13 and 0.5 ppm levels in orange peels was 98.4% and 91.9% in total dietary fiber, 99.7% and 97.1% in insoluble dietary fiber, 100% and 99.6% in soluble dietary fiber, respectively. When bioflavonoid was prepared from contaminated mandarin orange peels through homogenization, soaking, ethanol precipitation, hexane and butanol extractions, the removal rate of fenitrothion residues was 92.7% in intermediate extract and 100% in final extract.

Key words: fenitrothion residue, elimination, mandarin orange peels

서 론

우리나라에서 밀감은 사과, 배, 포도와 함께 주요 과일로 전체 과일 생산량의 32%를 차지하고 있다. 국내에서 생산되는 밀감은 1993년 현재 62만톤으로⁽¹⁾ 그의 대부분이 가정에서 소비되고 있고 8만톤이 통조림과 주스 가공에 이용되고 있다. 밀감 과실에서 과피 부분은 약 20%를 차지하며 그의 이용시 막대한 양의 과피가 나오지만, 현재 우리나라에서는 그의 일부만이 사료 또는 한약재로 쓰이고 있고 그의 대부분은 버려지고 있다. 그러나 감귤 과피에는 펙틴과 bioflavonoid와 같은 기능성 성분이 많이 함유되고 있어서 최근에는 감귤과피로부터 기능성 물질을 얻고 그의 특성을 밝혀내려는 데 많은 관심이 모아지고 있다.

밀감과피 중 식이섬유에 관한 연구로서는 장 등⁽²⁾이 건조한 밀감과피에서 pectin, hesperidin, naringin을 추출한 다음 pectin의 특성을 밝혔으며, 문 등⁽³⁾도 궤과피

내의 pectin을 추출하여 그의 특성을 밝힌 바 있다. Bioflavonoid는 식물성 식품에 널리 존재하여 항염증, 항알레르기성, 항암성, 항중식활성, 항바이러스성의 특성을 가지고 있으며⁽⁴⁾, 채소 및 과일에 있는 퀘르세틴 bioflavonoid인 quercetin은 동물 실험에서 대장 상피 세포의 과증식을 유도하는 물질을 감소시키고⁽⁵⁾, 유방 및 피부의 종양 발병률을 억제한다는 보고가 있다⁽⁶⁾. 또한, 감귤류의 bioflavonoid인 nobiletin과 tangeretin은 인간의 편평(扁平) 상피세포의 증식을 억제시킴으로써 항암활성을 갖는 것으로 보고되었다⁽⁸⁾.

과일 및 채소중에 잔류하는 농약은 수세, 다듬기, 조리 가공에 의해서 상당량이 제거되는 것으로 보고되고 있다. 심 등⁽⁹⁾은 과일채소 중에 있는 malathion에 대해서 물 및 연성세제에 의한 세척 효과를 알아보았다. 김⁽¹⁰⁾은 포도의 수세 및 통조림 제조, 주스 제조과정 중의 잔류량 변화에 대해 연구하였는데, 합성세제를 사용할 경우 수돗물만으로 수세한 것보다 제거효율이 더 높았고, 가열살균 과정이 있는 통조림 가공시에는 농약성분이 대부분 분해 소실되었다고 하였다. Elkins⁽¹¹⁾는 토마토를 수세할 경우 benomyl 잔류분이 83% 제

Corresponding author: Su-Rae Lee, Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

거되지만 플레와 케찰 가공에 있어서는 98%가 제거된다고 보고하였으며, 토마토중의 carbaryl과 malathion은 수세와 탈피시에 잔류량이 거의 대부분 제거된다고 하였다.

일반적으로 잔류농약의 대부분은 과피에 존재하고 가식부인 과육에는 소량이 남아있는 것으로 보고되고 있다. 이 등⁽¹²⁾의 연구에 의하면 배에서 유기인계 살충제의 71~82%가 과피에 잔류하였고, 김 등⁽¹³⁾은 복숭아의 탈피에 의해서 TPN과 diazinon의 99%가 제거된다고 보고하였다. 특히, 감귤류는 유기인계 농약성분의 92%가 과피에 잔류한다고 보고되고 있다⁽¹⁴⁾. 따라서 밀감 과피로부터 기능성 물질의 추출, 정제시에는 농약잔류분의 어느 정도가 제거될 수 있는지 안전성 측면에서 관심이 되고 있다.

현재 국내에서는 fenitrothion, omethoate, phenthoate 등 18종의 유기인계와 benfuracarb, benomyl, thiophanate-methyl 등 5종의 카바메이트계 농약이 감귤재배에 사용되고 있다. 이들 농약 중 fenitrothion은 광범위한 해충 방제에 유효하여 1960년대부터 논벼와 과수 재배에 널리 사용되어 왔다. FAO/WHO 에서 설정한 fenitrothion의 인체허용 1일 섭취량(ADI값)은 0.005 mg/kg body weight 이며 현재 우리나라의 식품공전에서 감귤류에 대한 fenitrothion의 잔류 허용기준은 0.2 mg/kg(과실 전체)이다⁽¹⁵⁾.

본 연구에서는 감귤류에 속하는 밀감의 가공 중 부산물로 나오는 과피로부터 식이섬유와 bioflavonoid를 추출, 정제 하는데 있어서, 과피에 잔류하는 fenitrothion과 phenthoate 농약성분의 제거율을 알아보고자 실험하였으며 우선 fenitrothion에 대한 결과를 이에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

밀감 시료 및 농약

밀감 시료는 제주 효돈 농협에서 생산되어 서울 신촌의 그레이스 백화점에서 판매되는 것을 구입하여 사용하였다. 농약성분인 fenitrothion은 밀감에의 인위적 오염을 위해서는 스미치온 수화제(유효성분: O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate 40%, 일탈이나방약, 동방아그로주식회사 제품)를 물에 희석하여 사용하였고 농약성분의 GC 분석 및 회수율 시험에는 fenitrothion 표준용액(Dr. Ehrenstorfer, E134800, Germany)을 사용하였다.

시약

식이섬유 정제시 효소로는 α -amylase (Sigma, A 3403 USA), protease (Sigma, P5380), amyloglucosidase (Sigma, A9913)를 사용하였다. 잔류농약의 추출 정제시 사용된 용매는 분석용 특급 시약이었다. Column chromatography용 흡착제로는 florisil (60-100 mesh, Kishida, Japan; 130°C에서 연속적으로 13시간 동안 활성화 시킨 후 desiccator에서 방냉한 다음 2%의 물을 첨가하여 회전 증발기에서 1시간 동안 다시 불활성화 시킨 것)을 사용하였다. Florisil column은 직경 1.2 cm, 길이 32 cm인 유리관에 glass wool을 1 cm 높이로 깔고, 7 g의 florisil과 5 g의 무수황산나트륨을 차례로 넣어 제작하였다.

농약의 부착

증류수 5 L에 fenitrothion 수화제(유효성분 40%)를 각각 5 g과 0.05 g을 넣고 유리막대로 잘 저은 후 밀감 12개를 30초 간 담근 후 꺼내어 알루미늄 호일 위에 펼쳐 놓고 3~4시간 풍건시켰다. 풍건시킨 밀감을 알루미늄 호일로 싸서 하룻 밤 냉장 보관한 후 실험에 사용하였다.

식이섬유의 정제

총 식이섬유(total dietary fiber, TDF): Prosky 등^(16,17)의 방법을 사용하였다. 즉 농약을 부착시킨 밀감 시료에서 얻은 과피를 약 100 g 취하여 0.05 M phosphate buffer 500 mL를 넣고 균질화 시킨 후, pH 6.0으로 조정하였다. 그 다음 α -amylase 3 mL를 넣고 95°C water bath에 60분간 방치하였다. 실온에서 냉각시킨 후, 0.171 N NaOH 100 mL를 가하여 pH 7.5로 조정하고 protease 150 mg을 가하여 60°C water bath에 60분간 방치하였다. 다시 실온에서 냉각시키고, 0.205 M H₂PO₄ 100 mL를 가하여 pH 4.5로 조정하고 amyloglucosidase 9 mL를 가하여 60°C water bath에 60분간 방치한 후, 78% 에탄올 농도가 되도록 60°C의 95% 에탄올 2.8 L를 가하였다. 실온에서 60분간 침전시킨 것을 감압여과시켜 여과액은 버리고, 침전물은 78% 에탄올로 150 mL씩 2회 세척한 후, 95% 에탄올과 아세톤 각각 150 mL로 건조시켰다. 이것을 다시 실온에서 건조시켜 얻은 TDF의 무게를 잰 후 냉동보관 하였다.

불용성 식이섬유(insoluble dietary fiber, IDF): 위에서 정제한 TDF 약 12 g을 취하여 증류수 360 mL를 가하고 magnetic stirrer로 1시간 동안 혼합한 다음, 4,000 rpm으로 30분간 원심분리시켰다. 상정액을 따라내고 증류수를 가하여 다시 30분간 원심분리시킨 후, 상정액은 따라내고 침전물을 95% 에탄올과 아세

톤 각각 100 mL로 2회씩 세척해서 실온에서 건조시켰다. 이와 같이 얻은 불용성 식이섬유의 무게를 잰 후 냉동 보관하였다.

수용성 식이섬유(soluble dietary fiber, SDF): TDF에 물을 가하여 원심분리시켜 얻은 상정액에 4배 부피의 95% 에탄올(60°C)을 넣고 1시간 동안 침전시켰다. 이것을 4,000 rpm으로 30분간 원심분리시킨 후 상정액은 따라내 버리고, 침전물을 95% 에탄올과 아세톤 각각 100 mL로 2회씩 세척해서 실온에서 건조시켰다. 이와 같이 얻은 수용성 식이섬유의 무게를 측정하였다.

Bioflavonoid의 정제

농약을 부착시킨 밀감 시료에서 얻은 과피 약 500 g을 취하여 따뜻한 물 1.2 L와 Celite 545 200 g을 넣고 mixer에서 균질화 시킨 후, 끓는 물에서 30분간 열수 추출하였다. 추출물을 실온으로 냉각시킨 후 Büchner 깔대기로 흡인여과 하였다. 잔여물에 물 1 L를 가하여 mixer에서 다시 균질화 시키고 95°C의 끓는 물에서 30분간 열수추출한 후 여과하였는데 이와 같은 방법을 2회 반복하였다. 세번에 걸친 물 추출액을 회전 증발기로 감압하에서 농축시킨 후(약 250 mL), 에탄올 560 mL를 가하여 5°C에서 하룻밤 방치시켰다. 이것을 Büchner 깔대기로 흡인여과하여 잔여물은 버리고 여과액은 회전 증발기로 농축시켜 나온 시럽(intermediate extract)의 무게를 재었다. 농축액에 물을 가하여 100 mL로 정용(定容)한 후 이 중에서 20 mL는 농약 분석에 사용하였다.

위에서 얻은 중간추출물 용액 80 mL는 분액깔대기에 넣고 hexane 80 mL로 7회 반복 추출하였다. 상층의 hexane 층은 모두 버리고 하층의 물층만을 받아서 분액깔대기에 넣고 butanol 80 mL로 7회 추출한 후 물층은 버리고 butanol 추출물을 감압농축시켰다. 여기에 증류수 250 mL, 포화 lead subacetate 용액 30 mL를 가하여 5°C에서 하룻밤 방치시켰다. 이것을 Büchner 깔대기로 흡인여과시켜 잔여물에 포화 sodium bicarbonate 용액 10 mL를 가하여 magnetic stirrer로 1시간 동안 혼합한 후 밑에 가라앉은 흰색의 lead subacetate를 제거하고 6 N HCl을 사용해 pH 5.3으로 조정해서 분액깔대기에 넣고 butanol 80 mL로 5회 추출하였다. Butanol 추출물을 감압하에서 완전히 농축시킨 후 나온 시럽(final extract)의 무게를 재었으며 그 중의 농약성분을 분석하였다.

Fenitrothion 잔류량의 분석

밀감과피와 식이섬유 및 bioflavonoid에 존재하는

fenitrothion의 잔류량은 유 등⁽⁸⁾의 방법을 변형하여 분석하였다.

밀감과피: 농약이 부착된 밀감과피 약 20 g을 취하여 증류수 20 mL를 더한 후 acetone 120 mL를 가하여 homogenizer로 추출하고 그 추출액을 Büchner 깔대기로 여과하였다. 그리고 잔여물에 acetone 80 mL를 가하여 재추출하고 여과시켰다. Acetone 추출액을 Kuderna-Danish (K-D) 농축기로 감압농축하여 acetone을 제거하고 남은 용액 약 40 mL를 60 mL로 정용한 후 1/2을 취해서 분액깔대기에 옮기고 포화 NaCl 용액을 가한 후 dichloromethane 40 mL로 2회 추출, 분액하였다.

Dichloromethane 층을 K-D 농축기로 감압농축하여 용매를 제거하고, 소량의 dichloromethane은 질소 가스로 건조시켰다. 이것을 n-hexane/acetone (4:1)로 용해시킨 후 florisil column에 가한 다음 n-hexane/acetone (4:1) 120 mL로 용출시켰다. 이 용출액을 K-D 농축기로 감압농축시키고 hexane 30 mL에 녹여 분액깔대기에 넣고 acetonitrile 30 mL로 2회, hexane 30 mL로 1회 추출, 분액하였다. Acetonitrile 층을 K-D 농축기로 감압농축한 후 GC 용 acetone으로 5 mL가 되도록 정용하였다. 단, 저농도의 fenitrothion 희석액(0.05 g fenitrothion/5 L 증류수)으로 오염시켰던 밀감과피의 최종 분석 용액의 부피는 2 mL로 하였다.

총 식이섬유 및 불용성 식이섬유: TDF 또는 IDF 5 g에 증류수 35 mL를 가하여 밀감과피와 같은 방법으로 acetone 120 mL, 80 mL로 추출하고 여과시켰다. Acetone 추출액을 K-D 농축기로 감압농축시킨 후 분액깔대기에 옮기고 포화 NaCl 용액 60 mL를 넣어 dichloromethane 80 mL로 2회 추출, 분액한 다음, dichloromethane 층을 감압농축하였다. 그 다음 절차는 밀감과피의 방법과 동일하게 수행하였다. 단, 최종 용액의 부피는 GC용 acetone을 사용하여 2 mL로 정용하였고, 저농도의 fenitrothion 희석액에 침지시켰던 밀감과피로부터 추출, 정제한 TDF 및 IDF의 최종 분석 용액의 부피는 두가지 모두 1 mL로 하였다.

Bioflavonoid 추출물: Bioflavonoid 정제과정의 중간 산물인 intermediate extract 20 mL를 분액 깔대기에 넣고 포화 NaCl 용액 80 mL를 가하여 dichloromethane 100 mL로 2회 추출, 분액하였다. Dichloromethane 층은 감압농축시킨 후 그 이후의 분석 절차는 밀감과피에서의 방법과 동일하게 하였다.

Bioflavonoid 최종추출물의 butanol을 제거시킨 시료를 분액깔대기에 옮기고 증류수 20 mL, 포화 NaCl 용액 80 mL를 가하여 dichloromethane 100 mL로 2회 추출, 분액하였다. 그 이후의 분석 절차는 밀감과피의

Table 1. Operating conditions for gas chromatographic analysis

Column	HP-1701 capillary column (HP Part No. 19091U-413), 14% cyanopropyl-phenylmethyl-polysiloxane (length 30 m, internal diameter 0.32 mm, film thickness 0.25 μm)
Carrier gas	N ₂ , 2 mL/min
Oven temperature	Programmed for IDF at low residue level and bioflavonoid extract as follows: initial temp. at 100°C for 1 min, raised at 5°C/min rate to reach 230°C, which was maintained for 5 min. 230°C isothermal for others.
Injection port	Split ratio at 10:1 for dietary fiber at low residue level and 24:1 for others; 1 μL injection; inlet temp. 240°C
Detector	NPD, 250°C

방법과 동일 하였다. 단, 최종 용액의 부피는 intermediate extract가 5 mL이고, final extract가 2 mL이었다.

GC에 의한 fenitrothion의 정량

측정 기기 및 조건: Gas chromatograph (5890 series II plus, Hewlett Packard, USA), integrator (D520B, Young-In, Korea)를 사용하였으며 측정 조건은 Table 1과 같다. Fenitrothion 농약성분의 retention time은 230°C로 유지시킨 등온법에서는 3.6분이었고, 100°C에서 230°C로 올린 승온법에서는 23.6분 이었다.

회수율 시험: 밀감에서 과피 10 g을 취하여 삼각 플라스크에 넣고 20 ppm 농도의 fenitrothion 용액 2.5 mL를 부착시킨 후, 물 10 mL를 가하여 acetone 60 mL로 추출, 여과하고 다시 잔여물을 acetone 40 mL로 추출, 여과하였다. Acetone 추출액을 K-D 농축기로 감압농축하여 acetone을 제거하고 남은 농축액 약 20 mL를 분액깔대기에 옮기고 포화 NaCl 용액을 가한 후 dichloromethane 40 mL로 2회 추출, 분액하였다. 그 이후의 절차는 밀감과과피에서와 동일하였다.

Gas chromatograph 에 의한 fenitrothion의 측정에서는 peak area를 측정한 다음 표준용액으로 작성한 보정곡선으로부터 그 함량을 구하였다. 회수율 시험은 3회 반복한 결과 84.5±2.1%의 값을 나타내었으며, 만족한 것으로 판단하여 분석 데이터는 보정(補正)하지 않았다.

결과 및 고찰

식이섬유 정제 중 fenitrothion 잔류분의 제거

Table 2. Removal of fenitrothion residues during the process of dietary fiber preparation from the peels of mandarin orange (high residue level)¹⁾

Sample	Residue concn (μg/g)	Sample quantity (g)	Total residue ²⁾ (μg)	% of residue ³⁾
Peel	12.73±4.26 ³⁾	100.0	1,273±426	100.0
TDF ⁴⁾	1.12±0.55	17.6±1.2	20±11	1.6
IDF ⁴⁾	0.24±0.02	13.6±1.3	3.2±0.3	0.3
SDF ⁵⁾	<0.24	1.7	<0.40	<0.03

¹⁾Data were calculated for 100 g of peels.

²⁾Total residue was obtained by multiplying the residue concentration by the sample quantity. The % of residue means the % ratio of total residue in each fraction as compared with the value in the peel.

³⁾Values are mean±standard deviation (n=3), but the values for SDF are mean only (n=2).

⁴⁾TDF, total dietary fiber; IDF, insoluble dietary fiber; SDF, soluble dietary fiber.

⁵⁾Estimated on the assumption that the pesticide residues in TDF are partitioned in proportion to the amounts of IDF and SDF fractionated.

밀감을 농약회석액에 침지하여 fenitrothion 농약성분을 부착시킨 후 과피만을 얻어 식이섬유의 정제에 사용하였다. 밀감과과피의 마쇄, 효소처리, 에탄올 침전 및 여과, 아세톤 세척, 풍건 등의 정제과정 동안 fenitrothion의 제거율을 실험한 결과는 Table 2 와 같다. 신선한 밀감과과피(fenitrothion 13 ppm)로부터 정제된 총 식이섬유(total dietary fiber, TDF), 불용성 식이섬유(insoluble dietary fiber, IDF), 그리고 수용성 식이섬유(soluble dietary fiber, SDF)의 수득율은 풍건물 기준으로 각각 17.6%, 13.6%, 1.7%로 나타났다.

밀감과과피가 TDF, IDF, SDF로 정제되는 과정에서 과피에 잔류하고 있던 fenitrothion의 98.4%, 99.7%, 100.0%가 각각 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼때 밀감과과피에 잔류된 fenitrothion 농약성분은 식이섬유로 정제되는 동안 그의 대부분이 제거되는 것으로 보인다. SDF에 잔류하는 fenitrothion은 TDF로부터 IDF, SDF의 수득량에 비례하여 농약성분이 이행되고 IDF와 SDF에서 같은 농도로 잔류한다는 가정 하에 계산된 값이다. 그러나 SDF는 TDF와 달리 에탄올로 침전시킨 후 원심분리하는 절차를 거치기때문에 침전물에 있던 농약성분의 상당량이 에탄올로 이행될 수 있으리라 생각된다. 따라서 SDF에 있는 fenitrothion의 실제 잔류량은 여기에서의 계산치보다 훨씬 낮을 것으로 예상된다.

밀감과과피로부터 식이섬유를 정제하기 위해서 먼저 과피에 물을 가한 후 마쇄하고 효소반응을 시키게 되는데, 이 과정에서 과피에 있던 농약성분의 상당량이

효소반응액으로 용출되리라 생각된다. 과피를 마쇄함에 따라 입자 크기가 작아지고 과피중에 있던 다당류와 단백질등의 고분자물질이 효소와 접촉할 수 있는 표면적이 증가하게 된다. 이에 따라 고분자물질이 효소반응액으로 용출되면서 다당류 및 단백질과 결합하고 있던 농약성분도 함께 용출될 것으로 생각된다.

결합잔류분(bound residue)이란 농약성분이 토양 및 식물체에 결합되어 일반적인 분석조건에 의해서는 추출되지 않는 잔류분으로서, 식물조직내에 잔류하는 농약성분의 대부분을 구성하고 있다⁽¹⁹⁾. 이에 Khan 등⁽²⁰⁾은 무우중에 있는 유리상태의 농약성분을 제거하여 결합잔류분만을 가지고 있는 무우로부터 pepsin 효소 처리와 산 가수분해처리를 거쳐 lignin을 얻었다. 그 후 결합잔류분만을 가지고 있던 무우시료와 lignin중에 있는 농약 잔류량을 각각 분석한 결과 결합잔류분만을 가지고 있던 무우시료에서는 농약성분인 dieldrin, permethrin, carbofuran이 각각 24%, 29%, 93%로 나타났으나, lignin에서는 이 세 가지 농약성분이 전혀 검출되지 않았다고 한다. 따라서 lignin으로 정제되는 절차 즉, 효소처리 및 산 가수분해에 의해 결합잔류분의 대부분이 제거된 것으로 나타났다. 본 실험에서도 밀감 과피의 효소처리 과정에서 과피에 있던 비결합 잔류분(extractable residue)뿐이 아니라 결합잔류분까지도 제거되는 효과가 있었던 것으로 판단된다.

과피시료용액이 최대한의 효소반응을 일으키도록 하기 위해 pH를 조정한 후 95°C에서 60분, 65°C에서 60분씩 2회 유지시켰다. Fenitrothion은 산성과 중성에서 안정하고, 알칼리성에서는 가수분해되기 쉽다고 하므로⁽¹⁹⁾, pH의 조정(pH 4.5-7.5)에 의한 농약성분의 분해는 일어나지 않았을 것으로 생각된다. 또한 농약 성분중 fenitrothion은 열에 비교적 안정하면서 수증기 증류시 잘 휘발되지 않는 농약 그룹으로 분류되고 있는데⁽²¹⁾, 이에 근거하면 본 실험에서의 효소처리 온도, 시간 수준에 의해 농약의 분해, 소실은 거의 일어나지 않았을 것으로 보인다.

한편 유 등⁽¹⁸⁾에 의하면 유기인계 ester는 물에는 잘 용해되지 않고 paraffin계 용매에도 비교적 녹기 어렵지만, 방향족 용매나 알콜, 아세톤 및 에테르 등에는 쉽게 녹는다고 하였으므로, 식이섭유의 정제과정중에 탄올을 가하여 침전시킬 때와 에탄올 및 아세톤으로 세척하였을 때 침전물의 잔류농약 성분중 상당량이 이들 유기용매로 용출되어 소실되었을 것으로 생각된다. 한편 이러한 처리과정 중 fenitrothion 보다 독성이 더 큰 분해산물이 생성되었을지도 모르겠으나 그러한 성분은 본 실험에서 검출하지 않았다.

Table 3. Removal of fenitrothion residues during the process of dietary fiber preparation from the peels of mandarin orange (low residue level)¹⁾

Sample	Residue concn (µg/g)	Sample quantity (g)	Total residue ²⁾ (µg)	% of residue ³⁾
Peel	0.47±0.06 ³⁾	100.0	47.44±6.41	100.0
TDF ⁴⁾	0.23±0.05	17.1±1.2	3.86±0.76	8.1
IDF ⁴⁾	0.11±0.04	12.5±0.4	1.36±0.59	2.9
SDF ^{4,5)}	<0.11	1.7	<0.19	<0.4

¹⁾See the footnote in Table 2.

밀감과피에 잔류 허용기준에 가까운 0.5 ppm 수준의 fenitrothion을 부착시킨 후, 과피의 식이섬유 정제 과정에서 나타나는 농약 잔류분의 제거율을 실험한 결과는 Table 3과 같다. 밀감과피로부터 얻은 식이섬유인 TDF, IDF, SDF의 수득율은 각각 17.1%, 12.5%, 1.7%로서 앞의 고농도(13 ppm) 실험결과와 유사하였다. 밀감과피가 식이섬유로 정제되는 동안 과피중의 fenitrothion 성분의 대부분이 제거되어 정제된 TDF중에는 과피에 있던 잔류량의 8.1%, IDF에는 2.9%, SDF에는 0.4%만이 잔존하였다.

한편 고농도와 저농도의 fenitrothion으로 오염된 밀감과피로부터 식이섬유인 TDF 및 IDF로의 정제절차 중 농약성분의 제거율을 비교해보면 고농도로 오염된 것에서는 98.4%와 99.7%였고, 저농도로 오염된 것에서는 91.9%와 97.1%였다. 두가지 모두에서 제거율은 좋았으나 고농도로 오염된 밀감과피에서 저농도의 것보다 제거율이 조금 더 높은 것으로 나타났다.

Bioflavonoid 정제 중 fenitrothion 잔류분의 제거

밀감과피(500 g)로부터 마쇄, 열수추출, 에탄올 침전, hexane 및 butanol 추출 등의 과정을 거쳐 bioflavonoid를 정제하는 과정에서 fenitrothion 농약 잔류분의 제거율을 실험한 결과는 Table 4와 같다.

Bioflavonoid 정제과정중에 얻어진 중간추출물(약 10 g)에서는 밀감과피에 있던 fenitrothion 잔류량의 7.3%, 최종추출물(약 1.6 g)에서는 0.01%만이 잔존하였다. 밀감과피에 잔류된 fenitrothion은 bioflavonoid 정제시 대부분이 제거되는 것으로 나타났는데 제거율을 보면 밀감과피로부터 중간추출물을 얻었을 때가 92.7%이고, 최종추출물을 얻었을 때는 100%이었다.

밀감과피에서 bioflavonoid의 정제과정 중 중간추출물을 얻는 과정에서 대부분의 fenitrothion 성분이 제거되었다. 식이섭유의 정제과정(과피 100 g, 수용액 0.7 L)과 비교했을 때 bioflavonoid의 정제과정(과피 500 g, 증류수 3.2 L, celite 200 g)에서는 상대적으로 적은 양

Table 4. Removal of fenitrothion residues during the process of bioflavonoid preparation from the peels of mandarin orange¹⁾

Sample	Residue concn (µg/g)	Sample quantity (g)	Total residue ²⁾ (µg)	% of residue ³⁾
Peel	11.32±3.15 ³⁾	100	1132.0±99.4	100.0
Intermediate extract	41.05±7.23	2.0±0.2	82.1±3.0	7.3
Final extract	0.47±0.04	0.32±0.02	0.15±0.04	0.01

¹⁾Data were calculated for 100 g of peels.

²⁾Total residue was obtained by multiplying the residue concentration by sample quantity. The % of residue means the % ratio of total residue in each fraction as compared with the value in the peel.

³⁾Values are mean±standard deviation (n=3).

의 물이 첨가되어 마쇄되므로 농약성분이 용출될 기회가 적고, 또한 효소처리 과정이 없으므로 입자의 크기가 큰 채로 남아있기 때문에 결합잔류분이 분해되지 않고 밀감과피에 남아서 잔사(殘渣)로서 버려지는 것으로 생각된다.

김⁽¹⁾은 포도 주스의 제조과정중 가열처리한 포도에 있는 fenitrothion 총 잔류량 중에서 99.99%가 착즙 잔사에 남아 있었고, 0.01% 만이 주스로 이행되었다고 하였다. 이와 마찬가지로 본 실험에서도 밀감 과피의 열수추출 과정에서, fenitrothion 잔류량의 대부분이 그 잔사에 남아있고 소량만이 물로 이행된 것으로 생각된다. 그러나 fenitrothion은 열에 안정하고 비휘발성이므로⁽²⁾, TDF와 마찬가지로 밀감 과피의 열수 추출과정에서 가해진 열에 의해 농약성분이 분해되거나 휘발되어 소실될 가능성은 거의 없었던 것으로 생각된다.

유 등⁽³⁾에 의하면 유기인계 농약성분은 방향족 용매나 알콜, 아세톤 및 에테르 등에는 쉽게 녹는다고 하였으므로, 밀감과피를 열수추출한 추출액을 농축시킨 후 에탄올로 침전시켰을때, 침전물로 일부 농약성분이 이행되고 대부분은 에탄올 상정액으로 용출되었을 것으로 보인다. 그러나 bioflavonoid의 정제과정 중 중간추출물을 hexane으로 추출했을때 다량의 농약성분이 유기용매인 hexane으로 이행되어 버려졌기 때문에 최종 추출물에는 미량의 농약성분만이 잔류한 것으로 여겨진다.

중간추출물로부터 최종추출물로 정제되는 과정에서 7.2%의 농약성분이 더 제거되는 것으로 나타났다. 이는 butanol 추출과정에서 수용액층으로, 포화 lead subacetate 용액으로 침전 후 여과할 때 그 여과액으로, 그리고 포화 sodium bicarbonate 용액에 의한 침전물로 농약성분이 이행되었기 때문이라 생각된다. 특히 알칼

리성을 나타내는 포화 lead subacetate 용액으로 처리시 fenitrothion이 분해되지 않았을가 예상되지만 본 실험에서는 농약의 분해산물을 확인하지 못하였다.

요 약

밀감에 유기인계 농약인 fenitrothion 성분을 인위적으로 부착시킨 후, 밀감과피에서 식이섬유 및 bioflavonoid의 정제과정중 농약성분의 제거율을 실험하였다. 신선한 밀감과피로부터 정제된 총 식이섬유와 불용성 식이섬유 및 수용성 식이섬유의 수득율은 풍건물 기준으로 각각 17.4%, 13.1%, 1.7%로 나타났다.

밀감과피에 0.5 및 13 ppm의 fenitrothion 성분을 부착시킨 후, 과피의 마쇄, 효소처리, 에탄올 침전 및 여과, 아세톤 세척, 풍건 등을 거쳐 식이섬유를 정제하였을때, fenitrothion 성분의 제거율을 보면 각각 총식이섬유에서 98.4%, 91.9%, 불용성 식이섬유에서 99.7%, 97.1%, 그리고 수용성 식이섬유에서 100%, 99.6%로 나타났다. 밀감과피로 부터 마쇄, 열수추출, 에탄올 침전, hexane 및 butanol 추출 과정에 의한 bioflavonoid 정제 중 fenitrothion 잔류분의 제거율은 중간추출물에서 92.7%, 최종추출물에서는 100%로 나타났다. 결론적으로 밀감과피에 잔류하는 fenitrothion 성분은 식이섬유와 bioflavonoid의 정제 중에 그의 대부분이 제거되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 1995년도 보건과학기술 개발사업비의 지원으로 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사하는 바이다.

문 헌

1. 통계청 : 한국통계연감. p.125 (1994)
2. 장호남, 남경은, 허종화 : 한국산 감귤 과피의 효율적 이용에 관한 연구 II. 펙틴, 헤스페리딘, 나린진의 함량에 관하여. 한국식품과학회지, 9, 251 (1977)
3. 분수재, 손경희, 윤선, 이명해, 이명희 : 한국산 감귤류 껍질과 내의 펙틴 함량과 펙틴의 특성에 관한 연구. 한국식품과학회지, 14, 63 (1982)
4. Middleton, E. Jr. and Kandaswami, C.: Potential health-promoting properties of citrus flavonoids. *Food Technol.*, 48(11), 115 (1994)
5. Deschner, E.E., Ruperto, J., Wong, G. and Newmark, H. L.: Quercetin and rutin as inhibitors of azoxymethanol-induced colonic neoplasia. *Carcinogenesis*, 12, 1193 (1991)
6. Verma, A.K., Johnson, J.A., Gould, M.N. and Tanner, M.A.: Inhibition of 7,12-dimethylbenz(a)anthracene- and

- N-nitrosomethylurea-induced rat mammary cancer by dietary flavonol quercetin. *Cancer Res.*, **48**, 5754 (1988)
7. Mukhtar, H., Das, M., Khan, W.A., Wang, Z.Y., Bik, D. P. and Bickers, D.R.: Exceptional activity of tannic acid among naturally occurring plant phenols in protecting against 7,12-dimethylbenz(a)anthracene-, benzo(a)pyrene-, 3-methylcholanthrene-, and N-methyl-N-nitrosourea-induced skin tumorigenesis in mice. *Cancer Res.*, **48**, 2361 (1988)
 8. Kandaswami, C., Perkins, E., Soloniuk, D.S., Drzewiecki, G. and Middleton, E. Jr.: Antiproliferative effects of citrus flavonoids on a human squamous cell carcinoma *in vitro*. *Cancer Letters*, **56**, 147 (1991)
 9. 심애련, 최연호, 이서래 : 과일 채소중 말라티온 잔류분의 제거효과. *한국식품과학회지*, **16**, 418 (1984)
 10. 김을인 : 포도 가공중 잔류농약 함량변화에 관한 연구. *경희대학교 석사학위논문* (1984)
 11. Elkins, E.R.: Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 533 (1989)
 12. 이해근, 이영득, 신영화 : 배와 단감중 농약잔류에 관한 조사연구. *식품위생학회지*, **3**, 131 (1988)
 13. 김영국, 오금순, 송병준, 박종태, 김순천, 박재홍 : 전남 지역 복숭아중의 농약잔류에 관한 조사 연구. *식품위생학회지*, **7**, 23 (1992)
 14. 이미경 : 한국식품중 유기인계 잔류농약의 위해평가 연구. *이화여자대학교 박사학위논문* (1996)
 15. 이서래 : 식품의 안전성 연구. *이화여대 출판부*, 404p. (1993)
 16. Prosky, L., Asp, N.G., Furda, I., DeVries, J.W., Schweizer, T.F. and Harland, B.F.: Determination of total dietary fiber in foods and food products: Collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 677 (1985)
 17. Prosky, L., Asp, N.G., Furda, I., DeVries, J.W., Schweizer, T.F. and Harland, B.F.: Determination of total dietary fiber in foods, food products, and total diets: Interlaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 1044 (1984)
 18. 유홍일, 이해근, 김성환 : 농약잔류분석방법. *동화기술*, p.156 (1994)
 19. Stratton, G.D. Jr. and Wheeler, W.B.: Fate of dieldrin in radishes. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1076 (1983)
 20. Khan, S.U., Stratton, G.D. Jr. and Wheeler, W.B.: Characterization of bound (nonextractable) residues of dieldrin, permethrin and carbofuran in radishes. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1189 (1984)
 21. Ishikura, S., Onodera, S., Sumiyashiki, S., Kasahara, T., Nakayama, M. and Watanabe, S.: Evaporation and thermal decomposition of organophosphorus pesticide during cooking of rice. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **25**, 203 (1984)

(1997년 1월 6일 접수)