

당류 첨가 및 비첨가 옥수수에서의 Fumonisin B₁ 감소에 미치는 Extrusion 효과

정수현[†] · Lloyd B. Bullerman*

고려대학교 보건대학 식품영양과

*Dept. of Food Science and Technology, University of Nebraska-Lincoln

Extrusion Effect on the Reduction of Fumonisin B₁ in Corn Grits with/or without Sugars

Soo-Hyun Chung[†] and Lloyd B. Bullerman*

Dept. of Food and Nutrition, College of Health Sciences, Korea University, Seoul 136-703, Korea

*Dept. of Food Science and Technology, University of Nebraska-Lincoln, Nebraska 68583, USA

Abstract

Corn grits spiked with fumonisin B₁(FB₁) at a level of 5 µg/g were extrusion cooked in a co-rotating twin screw extruder at different temperatures(140, 160, 180°C) and screw speed(80, 100, 120 rpm). About 41~45% of the spiked FB₁ was lost when the corn grits were extruded. Both the barrel temperature and the screw speed, however, did not significantly affect the FB₁ reduction in extruded corn grits. More reduction of FB₁ was found in the presence of glucose than with fructose or sucrose when the corn grits were extruded with sugar at 140°C, 120 rpm. About 51, 34 and 19% of spiked FB₁ were remained in extruded corn grits with glucose at levels of 2.5%, 5%, and 7.5%, respectively.

서론

Fumonisin은 *Fusarium moniliforme* 및 이와 관련된 몇몇 곰팡이가 생산하는 2차 대사산물로서 현재, fumonisin B₁(FB₁)을 비롯한 8개의 동족체가 알려져 있다¹⁾. Fumonisin의 동족체중 FB₁은 자연발생의 경우나 배양물에서 생성되는 경우의 주된 형태이며, 독성도 가장 강한 것으로 밝혀졌다. Fumonisin의 독성에 대해서는 FB₁이 말의 뇌백질연화증(equine leukoencephalomalacia, ELEM)의 원인물질이며 돼지의 폐수종(porcine pulmonary edema, PPE)을 유발하는 물질임이 규명되었으며, 쥐의 간암을 유발시키고 촉진시키는 것으로 보고되었다^{2~4)}. 또한 최근의 역학조사 결과 FB₁은 사람의 식도암(human esophageal cancer)유발과 높은 상관관계가 있는 것으로 밝혀졌다⁵⁾.

Fumonisin의 독성발현에는 분자내의 유리아미노기가 중요한 역할을 하며, 그 독성반응은 fumonisin의 극성이 적어질수록 크게 나타나는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 현재 FB₁은 Class 2B Carcinogen으로서 FB₁과 그 동족체가 나타내는 다양한 독성과 전세계적으로 옥수수에서의 오염이 보고되고 있다. 따라서 옥수수를 비롯한 농산물 및 가공품에서의 FB₁ 오염에 대한 정기적인 monitoring이 필요하며, 효과적인 독소제거(decontamination) 방법 또는 제독(detoxification) 방법의 개발이 절실히 요구되는 독소이다.

Fumonisin은 열에 매우 안정한 화합물로 알려져 있는데, 수용액에서 FB₁의 열안정성에 관한 연구 결과는 125°C, 60분 열처리시 최대 27%가 감소되었으며, 150°C, 60분 열처리시에는 pH에 따라 18~90%가 감소됨을 보고하고 있다⁷⁾. 따라서 식품가공공정에서 일반적으로 사용되는 boiling이나 retorting과 같은 125°C

[†] Corresponding author : Soo-Hyun Chung

이하의 열처리로는 식품에 오염된 fumonisin 함량을 줄이기가 어려운 것으로 보이며, 식품원료에 오염된 fumonisin 함량을 감소시키기 위해서는 150°C 이상의 열처리 공정이 필요할 것으로 생각된다.

Extrusion 공정은 국내외에서 스낵제품(snack foods)과 시리얼제품(breakfast cereals) 제조 등 식품산업에서 널리 이용되는 열처리 공정으로 식품의 물성에 변화를 주며, 미생물 살균효과와 trypsin inhibitor와 같은 독성물질의 불활성화에도 효과를 보이는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. Extrusion 공정은 원료에 고온 외에도 고압과 심한 전단력(shear stress)을 가하게 되므로 식품 성분과 오염된 독소에 가해지는 열처리 효과는 상승될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 barrel temperature와 screw speed를 달리한 extrusion 공정이 옥수수에 오염된 FB₁의 감소에 미치는 효과를 조사하였으며, 또한 당류를 첨가한 옥수수를 extrusion 처리하여 당류 첨가 옥수수에서 FB₁ 감소에 미치는 extrusion 효과를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 시 료

실험에 사용한 옥수수(corn grit)는 Gooch Mills (Lincoln, NE, USA)에서 공급받은 식품용으로, 수분함량이 11%(dry weight basis; d.b.)였다. 이 원료 옥수수를 800g씩 나누어 수분함량이 26%(d.b.)가 되도록 증류수를 가하고 Hobart mixer에서 30분간 혼합한 후 밀폐용기에 넣어 하룻동안 방치하여 평형에 도달하도록 하였다. 증류수에는 미리 FB₁을 첨가하여 옥수수의 FB₁ 함량이 5 µg/g(d.b.)이 되도록 하였다.

2. 시 약

옥수수에 인위적으로 첨가한 FB₁은 미국 Food and Drug Administration(FDA)으로부터 공급받아 사용하였으며, 표준품 FB₁과 o-phthaldialdehyde(OPA)는 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. 시료로부터 FB₁ 추출과 분석에 사용한 acetonitrile, methanol은 HPLC 등급을 사용하였으며, 기타 시약은 1급 이상을 사용하였다.

3. Extrusion

옥수수의 extrusion에는 co-rotating mixing twin screw extruder (CW-Brabender, Inc., model No. CTFE-V, Hackensack, NJ, USA)에 3 mm rod type die를 부착하여 사용하였다. 당류를 첨가하지 않은 옥

수수 시료의 extrusion에는 extruder barrel 온도를 140°C, 160°C, 및 180°C로 조정하였으며, screw speed는 각 온도에서 80 rpm, 100 rpm 및 120 rpm으로 하였다. 당류를 첨가한 옥수수 시료의 extrusion은 extruder barrel 온도와 screw speed를 140°C, 120 rpm의 한 조건에서만 실시하였다. 각 조건에서 옥수수 시료의 extrusion은 시료 800g을 3반복 실시하였으며, 각 시료를 extruder에 주입한 후 초기에 extruder로부터 나온 시료를 제외한 이후의 시료 500g 정도를 분석에 사용하였다. 각 extrusion 처리 시료들은 drying oven에서 60°C, 24 시간 건조한 후 plastic bag에 넣어 분석시까지 냉동보관하였다.

4. FB₁ 분석

각 extrusion 처리 시료를 grinder(Osterizer, Sunbeam Corp., Delray Beach, FL, USA)로 곱게 마쇄하였다. 시료 10g을 250 ml 삼각 flask에 넣고 50 ml acetonitrile-water(1:1)을 가하여 rotary shaker에서 200 rpm, 1시간 진탕 후 여과(Whatman No. 1 filter paper)하였다. 미리 acetonitrile 3 ml과 증류수 3 ml로 순차적으로 세척해 놓은 Sep-Pak C18 cartridge(Waters Co., MA, USA) column에 여과액 2 ml과 0.1N HCl로 pH 2.5로 조정된 증류수 5ml을 가한 후 1ml/min의 유속으로 흐르게 하여 column에 FB₁을 흡착시켰다. 이어서 증류수 3ml, acetonitrile-water(15:85)로 column을 순차적으로 세척한 다음 흡착된 FB₁을 acetonitrile-water(70:30) 2 ml로 용출하였다. 이 용출액 50 µl를 2ml glass vial에 옮기고, Chung⁹⁾의 방법에 의하여 FB₁-OPA 유도체를 제조하여 HPLC(Waters 510 Pump, Waters U6K Injector, Jasco FP-1520 Fluorescence Detector)로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 시료 옥수수의 FB₁ 함량

Fumonisin은 옥수수의 주요 곰팡이 독소로서 여러 연구자들에 의하여 옥수수에서의 fumonisin 자연발생(natural occurrence)이 보고되고 있다. 국내산 옥수수의 FB₁ 오염도는 식용 옥수수가 47%¹⁰⁾, 사료용 옥수수가 72.6%¹¹⁾ 였으며, 미국산 수입 옥수수의 경우는 71.3%¹²⁾ 였다. 1994년 미국 FDA의 보고에 의하면 식용 corn grit의 FB₁ 오염도는 50%였으며, 오염량은 0.25 µg/g 이하였다¹³⁾. 따라서 본 실험에서는 옥수수 시료에 인위적으로 FB₁을 첨가하여 extrusion 처리를 하기 전에 시료로 사용한 옥수수의 FB₁ 함량을 측정

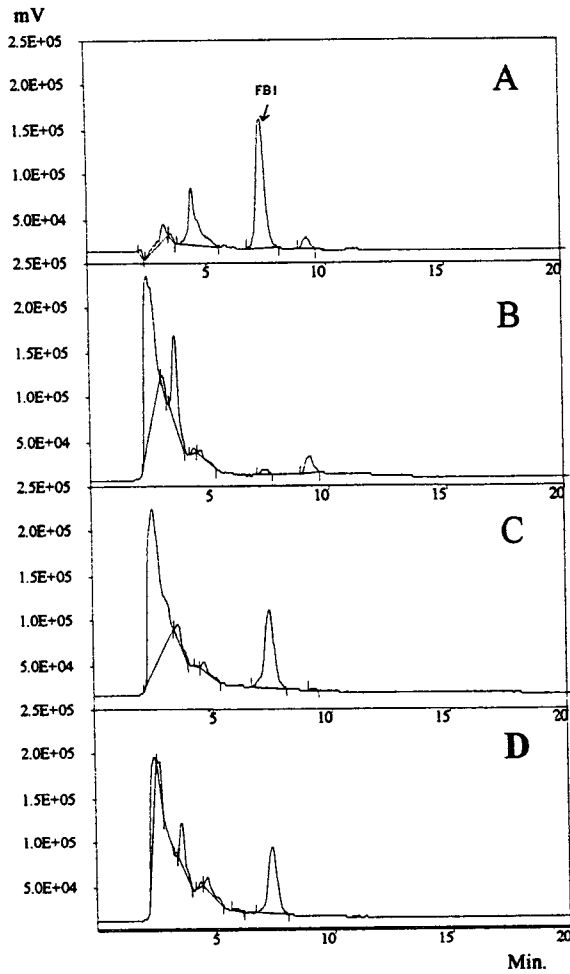


Fig. 1. HPLC chromatograms of FB₁ standard (A) and FB₁ detected in corn grits (B: FB₁ unspiked and unextruded corn grit, C: FB₁ spiked and unextruded corn grit, D: FB₁ spiked and extruded corn grit).

하였는데, 그 함량은 $0.13 \pm 0.03 \mu\text{g/g}$ 였다. Fig. 1은 시료에 첨가한 FB₁(A), 시료로 사용한 옥수수(B)와 인위적으로 FB₁를 첨가한 옥수수(C) 및 extrusion 처리 옥수수(D)에서 검출된 FB₁의 HPLC chromatogram을 나타내었다.

2. Extrusion 처리가 시료의 FB₁ 오염량 감소에 미치는 영향

Table 1은 extruder barrel temperature와 screw speed를 달리하여 extrusion 처리한 옥수수에서 검출된 FB₁ 함량과 각 조건에서의 FB₁ 감소량을 표시하였다. 140°C, 160°C 및 180°C에서의 FB₁ 감소율은 각각 41.4~42.0%, 41.4~45.0% 및 42.0~44.8%로 온도의 상승에 따라 FB₁ 감소율이 증가하는 경향을 보였으나 유의한 차이($p < 0.05$)는 아니었다. 각 온도에서 screw speed가 빨라짐에 따라 FB₁ 감소율도 감소하는 경향을 보였으나 역시 유의한 차이는 아니었다. 한편 온도의 상승에 따른 extrusion 시료의 갈변 정도의 차이가 육안으로 확인되었는데, 특히 180°C에서 extrusion 처리한 시료들은 갈변 정도가 심하여(data 미제시) 실제로 사용하기에는 바람직하지 않은 extrusion 온도로 생각된다. Jackson 등⁷⁾의 결과에 의하면 수용액 상에서 FB₁ 함량을 40% 정도 줄이기 위해서는 pH 4에서 150°C, 60분, pH 7에서 175°C, 60분, pH 10에서는 175°C, 50분 정도의 고온과 장시간의 열처리가 필요한 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서 extrusion 처리 시간은 시료 800g 당 5분 미만으로 비교적 단시간이 소요되었다. 따라서 본 연구에서 사용한 가장 낮은 온도인 140°C의 extrusion 처리에 의해서도 단시간내에 옥수수에 오염된 FB₁ 함량을 40% 정도 감소시킬 수 있으므로 extrusion 처리는 시료에 오염된 FB₁ 함량을

Table 1. Effects of temperature and screw speed on the reduction of FB₁ in extruded corn grits

Temperature(°C)	Screw speed(rpm)	FB ₁ remaining($\mu\text{g/g}$)	Mean reduction(%)
140	80	$2.90 \pm 0.28^*$	42.0
	100	2.91 ± 0.25	41.8
	120	2.93 ± 0.39	41.4
160	80	2.75 ± 0.16	45.0
	100	2.93 ± 0.34	41.4
	120	2.83 ± 0.36	43.4
180	80	2.76 ± 0.24	44.8
	100	2.90 ± 0.31	42.0
	120	2.85 ± 0.27	43.0

*. Mean \pm S.D.

Table 2. Effect of sugar addition on the reduction of FB₁ in extruded corn grits

Sugar	Concentration(%)	FB ₁ remaining (μg/g)	Mean Reduction(%)
Control	-	2,91±0.22*	41.8
Glucose	2.5	2,51±0.23	49.8
	5.0	1,72±0.33	65.6
Fructose	2.5	2,90±0.27	42.0
	5.0	2,95±0.26	41.0
Sucrose	2.5	2,91±0.37	41.8
	5.0	3,02±0.24	39.6

-, Not added

*, Mean±S.D.

Barrel temperature and screw speed were 140°C and 120 rpm, respectively.

줄이는 효과적인 열처리 방법으로 생각된다.

3. 당류를 첨가한 옥수수의 extrusion 처리시 FB₁ 함량의 변화

Table 2는 corn grit에 glucose, fructose, sucrose를 각각 2.5% 및 5%(w/w)씩 첨가한 후 FB₁을 첨가하고 barrel temperature 140°C, screw speed 120 rpm으로 extrusion 처리한 시료에서 검출된 FB₁ 함량과 감소율을 나타내었다. 첨가한 당류중 fructose와 sucrose의 경우에는 당류를 첨가하지 않은 대조군과 차이가 없었으나 glucose를 첨가한 경우에는 유의한 차이(p<0.05)를 보였다. 즉, glucose 2.5% 첨가 및 5% 첨가 옥수수를 extrusion 처리한 경우에는 FB₁의 감소율이 각각 49.8% 및 65.6%로 증가하여 각각 대조군에 비하여 8% 및 23.8% 더 감소한 것으로 나타났다.

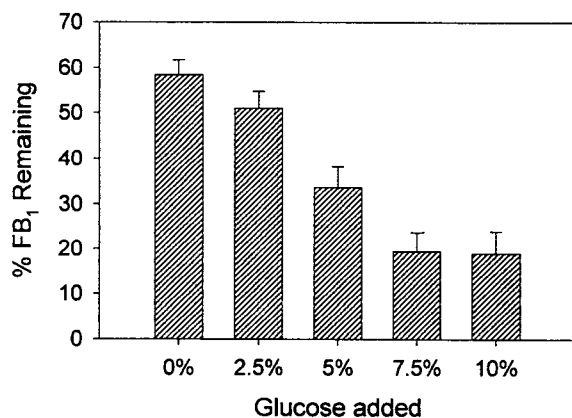


Fig. 2. Effect of glucose addition on the reduction of FB₁ in extruded corn grits. Barrel temperature and screw speed were 140°C and 120 rpm, respectively.

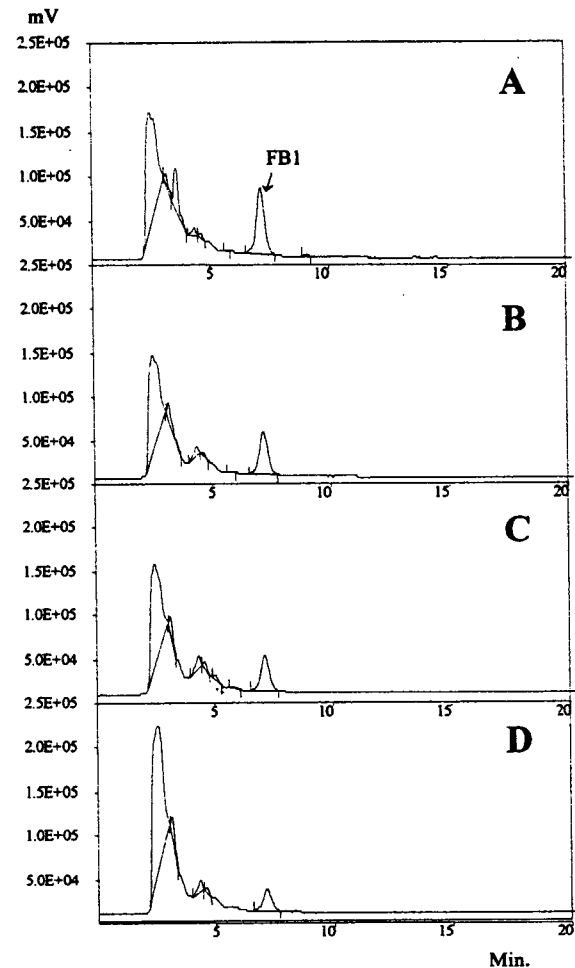


Fig. 3. HPLC chromatograms of FB₁ detected in extruded corn grits. Barrel temperature and screw speed were 140°C and 120 rpm, respectively. A: glucose not added corn grit, B: 2.5% glucose added corn grit, C: 5.0% glucose added corn grit, D: 7.5% glucose added corn grit.

옥수수에 첨가된 glucose량에 따른 FB₁의 잔존율을 Fig. 2에, 각 시료에서 검출된 FB₁의 HPLC chromatogram을 Fig. 3에 나타내었다. Extrusion 처리후 각 시료의 FB₁ 잔존율은 glucose 첨가량이 2.5%, 5%, 7.5%로 증가할수록 감소되어 각각 51.0±3.67, 33.7±4.52%, 19.4±4.85%였으며, glucose 10% 첨가의 경우는 7.5%를 첨가한 경우와 차이가 없는 19.0±4.96%였다. 따라서 glucose를 첨가한 옥수수에 오염되어 있는 FB₁은 extrusion 공정에 의하여 glucose를 가하지 않은 옥수수에 오염되어 있는 FB₁ 보다 더 많은 양이 감소하여 extrusion 처리시 glucose의 존재는 FB₁의 오염량을 낮추는 효과가 있는 것으로 생각된다. Castelo 등¹⁴⁾은 extrusion 처리중에 FB₁의 primary amino group이 환원당과 반응하여 FB₁이 감소될 수 있다고 보고하였다. 본 연구의 결과에서는 extrusion 처리시 glucose와 fructose의 두 종류의 환원당 중 glucose를 첨가한 경우에서만 FB₁의 유의적인 감소를 보였다. 따라서 extrusion 처리시 FB₁의 감소에 미치는 당류 첨가 효과의 확실한 규명을 위해서는 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

한편 Jackson 등⁷⁾은 수용액 상에서 150°C 이상의 열처리 조건에서 나타난 FB₁의 감소는 FB₁의 가수분해에 의한 것으로 보고하고 있다. 그러나 본 연구 결과, Fig. 1과 Fig. 3의 extrusion 처리 옥수수의 HPLC chromatogram과 같이 FB₁의 가수분해물의 peak는 나타나지 않았으므로 extrusion에 의한 FB₁의 감소는 가수분해에 의한 것이 아님을 알 수 있었다.

요 약

옥수수에 5 μg/g의 FB₁을 인위적으로 첨가한 후 co-rotating mixing twin screw extruder를 사용하여 140, 160, 및 180°C에서 각각 screw speed를 80, 100 및 120rpm으로 조정하여 extrusion 처리하였다. Extrusion 처리에 의한 FB₁ 감소율은 약 41~45% 수준이었으며, 처리 조건에 따른 차이는 없었다. Glucose, fructose 및 sucrose를 각각 첨가한 옥수수를 140°C, 120 rpm에서 extrusion 처리하였을 때 glucose를 첨가한 옥수수에서의 FB₁ 감소율이 증가하였다. Glucose 함량의 증가에 따라 FB₁의 감소율도 증가하였으며, glucose가 2.5%, 5% 및 7.5% 존재할 때 extrusion 처리 옥수수에 잔존하는 FB₁은 각각 51%, 34% 및 19% 수준이었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 1998년도 전반기 해외 Post-doc. 연수지원사업에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Nelson, P. E., Desjardins, A. E., and Plattner, R. D. : Fumonisin, mycotoxins produced by *Fusarium* species: Biology, Chemistry and significance. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 31, 233~252 (1993).
- Ross, P. F., Ledet, A. E., Owens, D. L., Rice, L. G., Nelson, H. A., Osweiler, G. D. and Wilson, T. M. : Experimental equine leukoencephalomalacia, toxic hepatitis, and encephalopathy caused by corn naturally contaminated with fumonisins. *J. Vet. Diagn. Invest.*, 5, 69~74 (1993).
- Haschek, W. M., Motelin, G., Ness, D. K., Harlin, K. S., Hall, W. F., Vesonder, R. F., Peterson, R. E. and Beasley, V. R. : Characterization of fumonisin toxicity in orally and intravenously dosed swine. *Mycopathologia*, 117, 83~96 (1992).
- Gelderblom, W. C. A., Kriek, N. P. J., Marasas, W. F. O. and Thiel, P. G. : Toxicity and carcinogenicity of the *Fusarium moniliforme* metabolite, fumonisin B₁, in rats. *Carcinogenesis*, 12, 1247~1251 (1991).
- Rheeder, J. P., Marasas, W. F. O., Thiel, P. G., Sydenham, E. W., Shephard, G. S. and van Schalkwyk, D. J. : *Fusarium moniliforme* and fumonisins in corn in relation to human esophageal cancer in Transkei. *Phytopathology*, 82, 353~357 (1992).
- Gelderblom, W. C. A., Cawood, M. E., Snyman, S. D., Vleggaar, R. and Marasas, W. F. O. : Structure-activity relationships of fumonisins in short-term carcinogenesis and cytotoxicity assays. *Fd. Chem. Toxic.* 31, 407~414 (1993).
- Jackson, L. S., Hlywka, J. J., Senthil, K. R., Bullerman, L. B., and Musser, S. M. : Effects of time, temperature, and pH on the stability of fumonisin B₁ in aqueous model system. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 906~912 (1996).
- Cheftel, J. C. : Extrusion cooking and food safety. p. 435-461 in Extrusion cooking. Mercier, C., Linko, P., and Harper, J. M., Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN, USA (1989).
- 정수현 : 한국산 옥수수 및 벼에서의 fumonisin B₁ 오염 현황과 수분활성도가 *Fusarium moniliforme*의 성장과 fumonisin B₁ 생성에 미치는 영향. 고려대학교 박사학위논문 (1993).
- Chung, S. H. and Kim, Y. B. : Natural occurrence of

- fumonisin B₁ in Korean corn and rough rice. *Foods and Biotechnol.*, 4, 212~216 (1995).
11. 유춘철, 오덕환, 박부길 : 한국산 옥수수의 fumonisin B₁과 B₂ 오염현황. *한국식품과학회지*, 31, 569~574 (1999).
 12. 유춘철, 오덕환, 박부길 : 미국산 옥수수의 fumonisin B₁과 B₂ 오염현황. *한국식품과학회지*, 31, 875~879 (1999).
 13. Pohland, A. E. : Occurrence of fumonisins in the U. S. food supply. p. 19-26 in *Fumonisin in food*. Jackson, L. S., DeVries, J. W., and Bullerman, L. B., Plenum Press, NY, USA (1996).
 14. Castelo, M. M., Katta, S. K., Summer, S. S., Hanna, M. A., and Bullerman, L. B. : Extrusion cooking reduces recoverability of fumonisin B₁ from extruded corn grits. *J. Food Sci.*, 63, 696~698 (1998).
-
- (2000년 11월 5일 접수)