

## 파프리카 추출물의 색소안정성과 Ethoxyquin 및 잔류용매 검출

이선옥 · 이시경<sup>1\*</sup> · 경석현<sup>1</sup> · 박길동<sup>2</sup> · 강희곤<sup>3</sup> · 박주성<sup>3</sup>

서울지방식품의약품안전청, <sup>1</sup>건국대학교 응용생물화학과, <sup>2</sup>한국보건산업진흥원

<sup>3</sup>서울시 보건환경연구원 가락동 농수산물 검사소

(2002년 1월 8일 접수, 2002년 3월 18일 수리)

올레오레진 파프리카의 색소 안정성과 ethoxyquin의 잔류량 분석을 위하여 용매별 최대 흡수파장과 흡광도, 용매와 ethoxyquin의 잔류량 분석 조건을 비교 분석한 결과는 다음과 같다. 용매별 올레오레진 파프리카의 최대 흡수파장은 444-458 nm에서 나타났으며 흡광도 값은 에탄올에서 가장 높게 나타났고 아세톤, 클로르포름, 메탄올의 순으로 높게 나타났다. 용매별 올레오레진 파프리카 추출물에서의 색가는 에탄올, 아세톤, 클로르포름 그리고 메탄올 순으로 높았으며 국가별로는 미국 제품이 용매에 따라서 다른 나라의 제품보다 2-6배 정도가 높았다. 올레오레진 파프리카에서 잔류되는 용매는 주로 아세톤, 메탄올 그리고 헥산이 일부제품에서 미량 검출되었으며 기타의 잔류용매는 검출되지 않았다. Ethoxyquin의 분석에서 GC에 의한 분석방법으로는 다양한 분석조건에서 실시하였으나 적합하지 않았다. HPLC에 의한 ethoxyquin의 분석을 위한 올레오레진 파프리카 추출물의 용해용매로 헥산을 이용한 것이 가장 분리능이 좋았으며 검출한계는 0.01 mg l<sup>-1</sup>이었다. 생산국별 올레오레진 파프리카에서의 ethoxyquin 검출은 미국과 스페인 제품에서 미량 검출되었으며 ethoxyquin이 검출된 제품이 검출되지 않은 제품보다 색가가 더 높게 나타났다.

**Key words:** ethoxyquin, 항산화제, 파프리카, 색가

### 서 론

파프리카는 Solanaceae과(가지과) Capsicum속(고추속) Annuum종(고추종)에 속하는 식물로서 6개의 아종이 있으며, 붉은색이 약 40%의 생산량을 차지하고 있다.<sup>1,3)</sup> 파프리카는 capsanthine, β-cryptoxanthine, zeaxanthine 등의 카로티노이드계 색소를 함유하고 있으며<sup>4,6)</sup> 매운맛이 별로 없고 단맛이 강하며 비타민 C가 풍부하여 음식, 샐러드, 고기요리용 향신료로 많이 이용되고 있으나 수분함량이 높고, 저장성이 낮아 건조시켜 장기간 저장할 수 있지만 저장 과정에서 향신료 본래의 색깔 뿐만 아니라 맛, 향, 영양소의 손실이 일어난다.<sup>7,9)</sup> 최근 이러한 문제점을 해결하고 파프리카의 색상과 맛, 향 그리고 신선함을 그대로 보존하기 위한 방법으로 파프리카에 용매를 가하여 분쇄, 추출, 용매제거 등의 과정을 거쳐 올레오레진 형태로 가공하는 방법이 연구 개발되었으며 여기에 색소의 안정성을 위하여 항산화제 등의 첨가물이 사용되고 있다.<sup>10,12)</sup>

올레오레진 파프리카 색소의 안정성을 높이기 위하여 다양한 항산화제들이 사용되고 있지만 ethoxyquin이 탁월한 효과가 있는 것으로 밝혀져 파프리카의 항산화제로 사용되고 있다.<sup>13)</sup> Ethoxyquin은 합성 항산화제로 항산화작용과 동물사료에 사용시 다른 항산화제가 가지지 못하는 영양적 가치를 개선하는 효능이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>14,16)</sup> 따라서 식품 첨가물로도 허용되어<sup>17)</sup> 식품 및 사료 등에 다양하게 사용하고 있으나<sup>9,18)</sup> ethoxyquin의 항산화제로서의 효과와 동시에 그 위해성에 높은

관심을 가지고<sup>19)</sup> 있음으로 ethoxyquin의 사용과 잔류량 그리고 분석 방법에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

Ethoxyquin의 연구로서는 항산화 작용과 분해에 대한 연구,<sup>9,10,12,20)</sup> 유해성에 관한 연구,<sup>21-24)</sup> 채소, 과일, 식품, 동물사료 그리고 우유 등에서의 잔류함량 및 분석방법에 관한 연구 등<sup>24,25)</sup> 이 있으며, 최근 파프리카에서의 ethoxyquin 분석방법으로서 가스 크로마토그래피(GC)에 의한 방법, UV나 형광검출기를 이용한 역상 고속 액체 크로마토그래피(HPLC) 방법<sup>14,15)</sup> 또는 gradient elution HPLC 방법 등 용매조건 등을 달리한 다양한 분석 방법에 대한 연구보고<sup>15,24-30)</sup>가 있다. 이들의 방법들은 많은 분석시간의 소요를 요구하고 있으며 파프리카 색소인 카로티노이드가 함께 공존하고 있어 정확한 정량이 어렵고 검출한계가 0.2 mg l<sup>-1</sup>으로<sup>15)</sup> 보다 미량 검출한계를 가지는 연구를 필요로 하고 있으나 올레오레진 파프리카 추출물에서의 ethoxyquin의 보다 정밀한 분석조건과 생산국 별 제품에 있어서의 함량에 대한 연구보고는 거의 없다.

따라서 식품첨가물로 허용되고 있는 올레오레진 파프리카 추출액에서의 ethoxyquin의 신속하고 정밀한 검사방법을 모색하기 위하여 GC에 의한 분석 방법 검토, HPLC에 의한 이동상 용매, 용해용매 그리고 회수율 등의 분석조건 설정과 설정된 최적의 조건에서 생산국별 제품에 대한 ethoxyquin의 함량 비교와 추출용매로 사용된 용매 잔류물질 그리고 색가를 비교 분석하였다.

### 재료 및 방법

**재료 및 시약.** 1999년 6월에 우리 나라에 수입되어 사용되고 있는 각 나라별(미국, 인디아, 스페인 등) 올레오레진 형태

\*연락처

Phone: 82-2-450-3759; Fax: 82-2-456-7183

E-mail: lesikyung@kkucc.konkuk.ac.kr

의 파프리카를 시료로 하였고 분석하고자 하는 ethoxyquin의 표준품과 올레오레진 파프리카의 순도를 알아보는 색가 측정에 사용된 아세톤, 에탄올, 클로르포름, 메탄올은 Sigma사(Sigma Chemical Co., USA)제품을 사용하였다. 또한 파프리카에 존재하는 잔류 용매 및 ethoxyquin 분석시 사용한 핵산, 에틸아세테이트, 아세톤 등의 HPLC 및 GC용 용매도 Sigma사 제품을 사용하였다.

**실험 방법.** 제품의 색가(ASTA) 비교<sup>31)</sup> 올레오레진 파프리카 제품을 용매별로 추출하여 측정시의 흡광도가 0.2-0.7의 범위가 되도록 하여 UV Spectrophotometer(UV/VIS, Agilent 8453, USA)로 최대흡수 파장의 위치에서 흡광도를 측정하고 최대의 흡광치를 나타내는 파장인 460 nm를 설정하여 그 흡광도를 측정한 후 아래와 같은 계산식에 따라 각 제품의 색가를 비교하였다.

$$ASTA = \frac{AS \times 164 \times F}{W} \times 10$$

ASTA: American Spice Trade Association, W: 검체의 채취량, AS: 흡광도, F: AN/AF으로 AN은 NBS에 의해 정해진 유리여과기의 흡광도, AF는 기기보정 역가(164)

**파프리카의 잔류용매 분석.** 식품첨가물 공전법<sup>32)</sup>에 따라 검체 50g, 대조액 1ml, 무수황산나트륨 10g, 소량의 물을 첨가하여 증류장치로 1차 증류시키고 증류액 15ml를 취하여 이 증류액을 취하여 GC로 분석하였다. GC(HP 5890 Series II Plus, Hewlett-Packard, USA)는 불꽃이온검출기(FID)로 하고 칼럼은 Ultra-1(50m×0.2mm)을 사용하였으며 칼럼온도, 주입구 및 검출부의 온도는 각각 40°C, 200°C, 220°C에서 분석하였다.

1차 증류에서 얻어진 증류액 증 물층을 취하여 50 ml의 환저 플라스크에 넣고 유리구 4~5개, 0.6% 아세톤을 대조액으로 하여 1ml를 가하여 2차 증류하고 증류액 1ml를 취하여 시료의 메틸알콜의 함량을 분석하였다. 이 때 사용한 비교 표준액으로는 대조액과 같은 농도의 아세톤에 0.1%의 메틸알콜 1ml를 첨가한 것을 사용하였으며 GC의 분석조건은 FID로 사용하고 칼럼은 HP-FFAP(25m×0.2mm)의 것을 사용하였으며 온도의 조건은 1차 용매의 분석 때와 같은 조건으로 분석하였다.

톨루엔에 벤젠과 각각의 용매들을 일정 농도로 용해하여 혼합한 후 GC에 주입하여 나타난 용매들의 면적을 계산하고 검량계수(F)를 다음과 같이 계산하였다.

$$F(\text{용매}) = \frac{Wt \% \text{ 용매}}{Wt \% \text{ 벤젠}} \times \frac{\text{벤젠피크의 면적}}{\text{용매피크의 면적}}$$

또한 메틸알콜을 제외한 잔류용매의 농도는 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{잔류용매} = \frac{43.4 \times F(\text{용매}) \times 100}{\text{용매의 \% 회수율}} \times \frac{\text{용매피크의 면적}}{\text{벤젠피크의 면적}}$$

**파프리카에 잔류하는 ethoxyquin의 함량 분석.** 파프리카에 잔류하는 ethoxyquin의 함량을 측정하기 위하여 먼저 용매별로 ethoxyquin의 회수를 실험을 하였다. 시료를 2g씩 flask에 취한

**Table 1. Analytical conditions of GC/MSD Spectrometer for ethoxyquin confirmation**

Instrument	GCQ plus Mass Spectrometer (Finnigan, USA)
Column	DB-5 MS (30 m x 250 μm, J & W Co., USA)
Injector Temp.	230°C
Detector Temp.	280°C
Oven Temp.	100°C (2 min) 8°C/min 140°C (1 min) 10°C/min 200°C (1 min) 15°C/min 260°C (11 min)
Gas Flow Rate	He (1 ml/min)
Ion Source Temp.	180°C
Transfer Line Temp.	275°C
Ion Source	EI
Injection Mode	CT Splitless

후 여기에 ethoxyquin의 표준품(농도 113 mg l<sup>-1</sup>) 2ml와 각각의 용매를 18ml 넣고 20ml로 한 후 뚜껑을 덮고 가볍게 흔든 후 용매가 용해되었을 때 교반기에서 10분간 교반시킨 후 1 PS (phase separators) 여과지(150mm, Whatman Co., USA)로 여과하여 최종적으로 25ml로 정용하여 HPLC 분석용 시료로 하였다. HPLC(Agilent 1100 Series, USA)의 column은 μ-Bondapak C<sub>18</sub>(300mm)을 사용하였다. 분석시의 이동상은 DBHT(dibutyl hydroxy toluene) 50mg을 acetonitrile : H<sub>2</sub>O (3:1)에 용해하여 사용하였고 유속은 0.7 ml/min, 파장은 여기파장 360nm, 형광파장 435nm로 하였으며 oven 온도는 40°C로 하여 분석하였다. Ethoxyquin의 표준품을 핵산, 에틸아세테이트, 아세토니트릴, 아세톤을 각각 용매에 113 mg l<sup>-1</sup> 농도로 희석하여 사용하였으며 회수를 시험에 사용한 대조표준액은 113 mg l<sup>-1</sup>의 ethoxyquin 2ml을 아세토니트릴 25ml에 용해하여 분석하였다. 각 제품에서의 ethoxyquin의 잔류량 실험을 위해 올레오레진 파프리카 용매는 핵산을 선택하여 시료 2g을 취하고 핵산을 20ml 가하여 뚜껑을 덮고 가볍게 흔들어 완전히 용해시킨 후 10분간 교반시킨 후 1 PS 여과지를 이용하여 여과한 후 최종 25ml로 정용하여 HPLC로 분석 하였다. 올레오레진 파프리카 추출물에서 HPLC에 의해 같은 머무름값을 가지는 검출물질이 ethoxyquin인지 확인을 하기 위하여 GC/MSD (Finnigan, USA)를 사용하였으며 이때의 분석조건은 Table 1과 같다.

## 결과 및 고찰

**용매별 올레오레진 파프리카의 흡광도 및 색가 비교.** 용매에 따른 올레오레진 파프리카의 최대 흡수파장을 조사하기 위하여 식품첨가물 공전법에 따라 시료를 용해하여 분석한 결과는 Table 2와 같다. 표에서와 같이 올레오레진이 아세톤, 클로르포름, 에탄올 등의 용매에는 쉽게 용해되었으나 메탄올의 경우 쉽게 용해되지 않고 침전되어 다른 용매 보다 낮은 흡광도 값을 나타내었으며 용매에 따른 최대 흡수파장은 444nm에서 458nm이었으며 메탄올이 가장 낮은 흡수파장을 나타냈다. 또한 460nm의 일정 파장에서의 각 용매에 의해 추출된 제품들의 흡광도는 에탄올이 가장 높았으며 다음이 아세톤, 클로르포름의 순으로

Table 2. Comparison of absorbance, maximum wave-length and color index with solvents

Solvents	Maximum wave lengths (nm)	Absorbance of 460 nm (O.D.)	Color index (ASTA)
Acetone	450	0.4386	1530
Chloroform	458	0.3162	1326
Methanol	444	0.2298	577
Ethanol	448	0.5008	1603

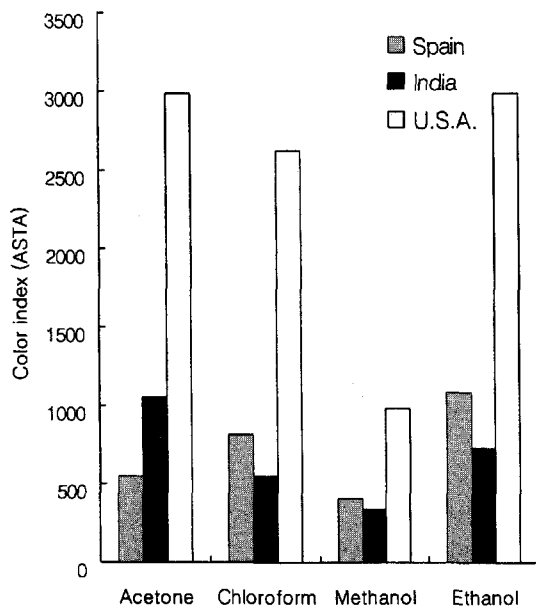


Fig. 1. Color index (ASTA) of paprika extracts with different solvents and countries.

메탄올은 낮은 흡광도를 나타내었다. 색가는 에탄올 용매에서 높았고, 아세톤, 클로르포름의 순으로 높았으며 메탄올은 다른 용매의 약 1/3의 수준을 나타내었다. 생산국이 각기 다른 파프리카를 각각 다른 용매로 추출하여 색가를 비교한 결과는 Fig. 1과 같다. 그림에서와 같이 용매에 따라서 색가의 차이가 있었는데 아세톤에서는 인도생산 제품이 스페인 제품보다 다소 높게 나타났고, 클로르포름, 메탄올 그리고 에탄올에서는 스페인 제품의 색가가 인도산 파프리카의 색가 보다 높은 값을 나타냈으며 미국제품의 경우 다른 비교 국가의 제품 보다 용매에 관계 없이 색가가 모두 높게 나타났다. 이상의 결과는 Osuna-Garcia<sup>9)</sup>가 파프리카 추출물의 색가가 280에서 400의 수준이었다고 보고한 결과와는 큰 차이가 있었다. 이와 같은 결과의 차이는 본 실험에서는 파프리카의 추출물을 사용 하였고 이들은 파프리카의 분말을 사용한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

올레오레진 파프리카의 제조 시기의 차이가 있었음에도 불구하고 미국 제품의 색가가 높은 것은 ethoxyquin 처리가 색가의 안정성을 높이는 효과가 있는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 ethoxyquin의 처리로 저장기간이 4개월 이상 경과하여도 색상의 변화가 없었으며 ascorbic acid 등과 같은 항산화제를 사용한 경우에 비하여 기간이 약 38% 감소하였다고 한 결과<sup>9)</sup>와 유사하였으며, ethoxyquin의 처리는 올레오레진 파프리카의 제품에 색가의 안정성이 높아 기간 경과에 의한 차이는 없는

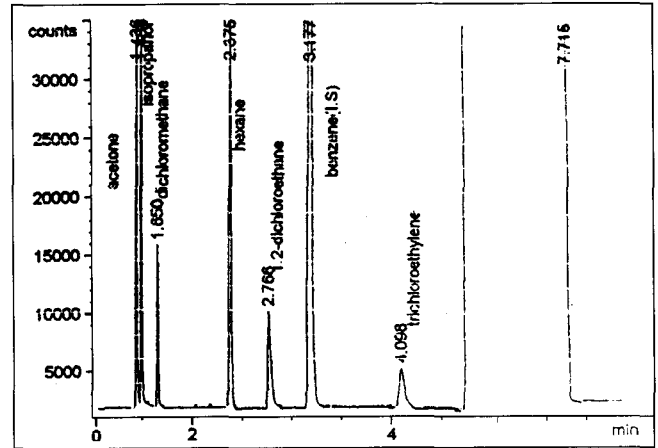


Fig. 2. Gas chromatogram of solvent residues in oleoresine paprika (1st distilled).

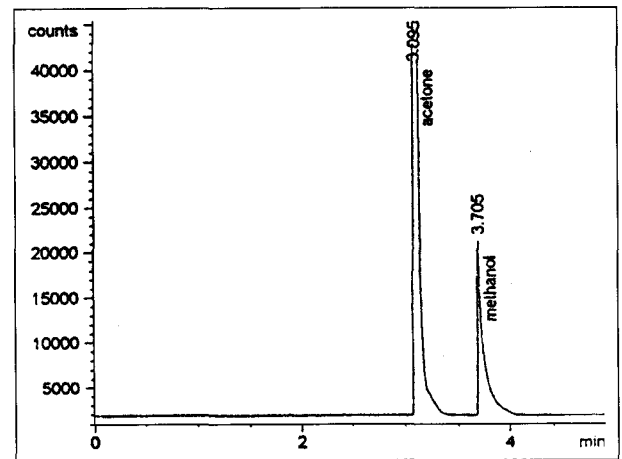


Fig. 3. Gas chromatogram of solvent residues in oleoresine paprika (2nd distilled).

것으로 생각된다.

올레오레진 파프리카의 잔류용매 분석. 1 차 증류로 잔류용매 분석시 비교 표준액의 피크 순서는 아세톤, 이소프로필알콜, 이염화메틸렌, 헥산, 이염화에틸렌, 내부표준물질인 벤젠, 삼염화에틸렌의 순으로(Fig. 2), 2 차 증류에는 용매인 아세톤과 비교 표준물질인 메탄올의 순서로(Fig. 3) 나타났으며 각 시료에서 잔류용매의 분석 결과는 Table 3과 같다.

시료에서 잔류용매 분석시 시료에 따라 다소 차이는 있으나 아세톤, 메탄올, 헥산 등이 미량 검출되었으며 그 외의 기타 잔류물질은 검출되지 않았다. 올레오레진 파프리카 추출물의 허용기준치와<sup>32)</sup> 비교하면 아세톤, 헥산 그리고 메탄올의 함량이 기준치 이하로 검출되었으며 정량적인 함량으로의 표시로 나타낼 수 없는 수준이었다.

Ethoxyquin의 분석. Ethoxyquin의 표준품을 아세톤, 톨루엔, 벤젠 등 여러 가지 용매에 용해하여 검출기로 FID를 이용해 GC로 분석한 결과는 용매에 따라 peak의 위치가 바뀌어 정확한 ethoxyquin물질의 위치의 확인이 어려웠으며 아세톤을 용매로 하여 농도별로 희석하여 측정을 했으나 농도에 따른 peak의 높이가 비슷하게 나타나 ethoxyquin의 분석조건에 검색이

**Table 3. Contents of solvent residues in oleoresin paprika from different countries**  
(unit: mg l<sup>-1</sup>)

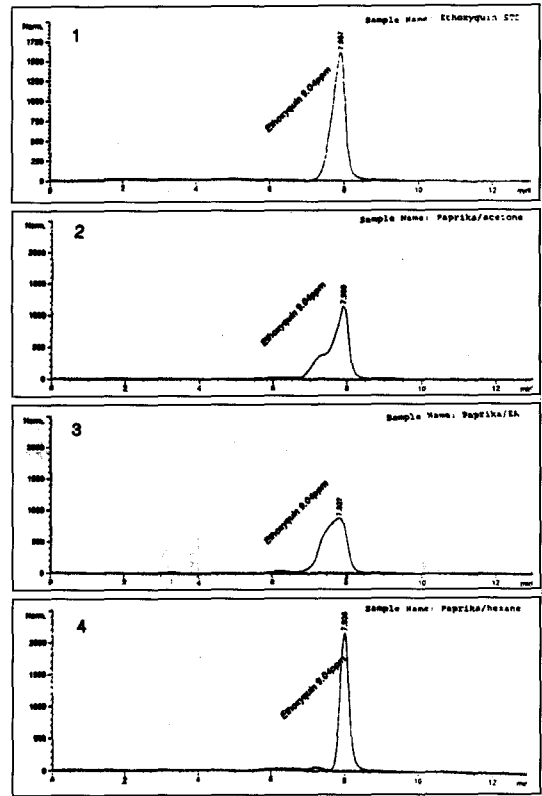
Country	Solvent Acetone <30 under>	Iso- propanol <50 under>	DCM+TCE <30 under>	Hexane <25 under>	Methanol <50 under>
Spain	D	ND	ND	D	ND
India	ND	D	ND	D	D
USA	ND	ND	ND	ND	D

D: Detected, ND: Not detected, DCM: Dichloromethane, TCE: Trichloroethane.  
< >: Standard.

어려웠다. Ethoxyquin의 NPD 검출기를 이용한 GC 분석에 있어서 2.3 mg l<sup>-1</sup>의 농도에서 단일 peak로 검출되었지만 peak의 높이가 매우 낮아 정량적인 계산이 어려웠다. 따라서 검출 한계가 2.3 mg l<sup>-1</sup>의 수준임으로 적은 함량의 검출의 방법에서는 적합하지 않은 것으로 생각된다. 또한 검출기를 ECD로 바꾸어 NPD에서와 같은 농도로 분석하였을 경우에는 두 개의 작은 peak가 나타나 확인하기가 어려웠다(자료생략). Lopez와 Riba<sup>24)</sup>는 NPD의 검출기를 이용한 ethoxyquin의 검출한계가 2.5 mg l<sup>-1</sup> 이상이었으며, 이 방법을 이용시 과실의 부위에 따라 회수율의 차이를 나타내었고 회수율은 77~82%의 수준이었다고 하였다.

한편 HPLC를 이용하여 시료에 용매별로 ethoxyquin을 9.04 mg l<sup>-1</sup>를 첨가하여 회수율을 조사한 결과 아세톤을 사용하였을 때 102.4%로서 가장 높았고 에틸아세테이트가 98.9%, 헥산이 96.1%의 회수율을 나타내었다(자료생략). 그러나 아세톤의 경우 회수율은 높으나, Fig. 4에서와 같이 피크가 2중으로 나타남으로서 정량적인 방법으로서 분리능이 좋지 않았으며, 아세토니트릴의 경우는 ethoxyquin 단독으로는 용해가 잘 되었으나 시료에서는 용해가 되지 않아 회수율을 측정할 수 없었으며 에틸아세테이트도 아세톤과 같이 회수율은 좋으나 피크의 형태가 완만하게 나타남으로서 정량적인 분석방법으로서 적합하지 않았다. 아세톤 및 에틸아세테이트를 사용할 경우 peak가 넓게 또는 겹친 형태로 나타나는 원인은 이들 용매의 화학구조에서 카야보닐기의 산소가 두 개의 비결합 전자쌍을 가지고 있어 ethoxyquin의 이차 아민 부분인 -NH-의 수소와 부분적으로 수소결합을 형성하기 때문이며, 반면에 헥산의 경우는 수소결합을 만들 수 없어 단일 peak로 나타난 것으로 생각된다. 이상의 실험에서 회수율은 다소 낮으나 분리능과 피크의 형태가 좋은 용매로 헥산을 선정하여 분석하였다.

이상의 실험 결과는 He와 Ackman<sup>13)</sup>이 ethoxyquin의 함량 수준에 영향을 미치는 요인으로 지방과 밀접한 관련이 있어 송어에서의 최종 ethoxyquin의 추출용매로 아세토니트릴의 사용은 HPLC의 방법에서 적합하지 않았다고 한 결과와 일치한다. 또한 Corti 등<sup>18)</sup>의 사과 및 배에서 잔류하는 ethoxyquin의 HPLC분석에서 분석방법과 분석조건이 다르지만 회수율이 95.5%를 나타낸다는 결과와 유사하였으며, Vinas 등<sup>15)</sup>은 색소 물질에 의한 분리능이 좋지 않아 에틸 아세테이트의 용매를 사용하여 분석 정량하는 것은 좋은 분석 방법이 아니라고 한 것과 유사한 결과였다. 이상의 실험에서 파프리카에서의 ethoxyquin의 분석에 사용되는 용매는 본 실험에서 사용된 다



**Fig. 4. Chromatogram of ethoxyquin in different solvents by HPLC.** 1: acetonitrile, 2: acetone, 3: ethyl acetate, 4: hexane.

른 용매 보다 헥산이 가장 좋은 분리능과 용해성을 가지는 것으로 나타났다.

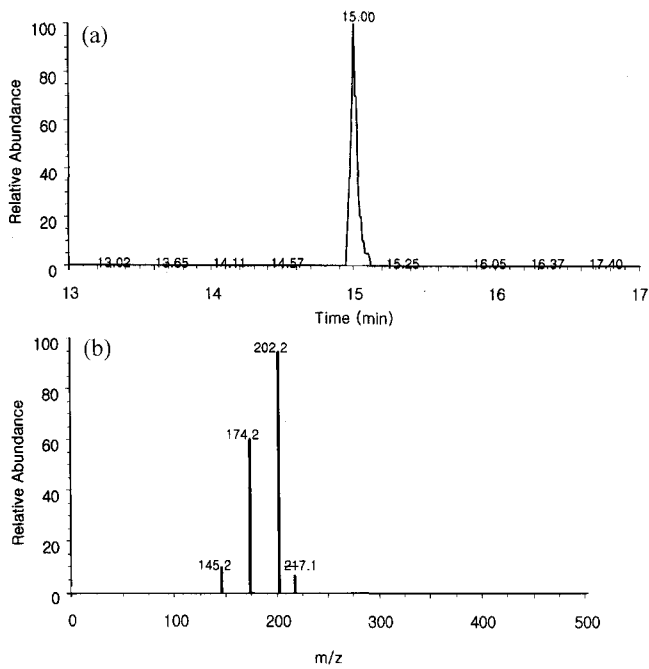
**올레오레진 파프리카의 생산국별 ethoxyquin 함량 비교.** 헥산을 용매로 선택하여 각 국가별 제품별 올레오레진 파프리카에 잔류하는 ethoxyquin 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 표에서와 같이 모든제품의 ethoxyquin의 잔류량은 미국의 규제 기준인 10 mg l<sup>-1</sup>보다 훨씬 낮은 수치를 나타내내었으며 이중 미국산 제품 1건과, 스페인산 제품 1건에서 각각 0.16 및 0.35 mg l<sup>-1</sup> 수준으로 검출되었으며 남은 8종의 스페인산과 인도산제품에서는 검출되지 않았다.

Ethoxyquin 표준품과 ethoxyquin이 검출된 시료에 대한 GC/MSD를 이용한 분석결과는 Fig. 5 및 6과 같다. 즉 파프리카에서 검출된 물질이 ethoxyquin인지 그 성분 여부를 확인하기 위하여 GC/MSD를 이용하여 total ion chromatogram(a)을 비교하였을 때 ethoxyquin(M.W. 217) 표준품과 거의 동일한 15.05분의 머무름값을 나타내었으며, 시료의 mass spectrum(b)을 분석한 결과 ethoxyquin의 분자량인 217의 mole peak가 표준품(Fig. 6, b)과 동일하게 나타나 있음을 알 수 있었다. 그러나 시료분석시 나타난 몇 개의 다른 peak는 파프리카에 진존하는 미지의 물질로서 본 실험에서는 이를 확인하지 못하였다.

시료에서 ethoxyquin이 낮은 수준으로 검출된 것은 저장 중에 자동산화에 의해 분해된 것으로 추정되었다. Kato 등<sup>14)</sup>은 ethoxyquin이 자동산화에 의해 dimer를 형성하며 dimer 형성률은 41%에서 58%의 수준이라고 보고하였고, He와 Ackman<sup>13)</sup>은 검출된 ethoxyquin의 60-70%가 dimer의 형태로 검출되었으

**Table 4. Contents of ethoxyquin in oleoresin paprika with countries**

Country	Conc. of STD (mg l <sup>-1</sup> )	Standard area	Sample area	Volume of sample (g)	Final vol. (ml)	Result (mg l <sup>-1</sup> )
USA	0.01	438.08	596.51	2.1	25	0.16
Spain, I	0.01	438.08	1212.83	2.0	25	0.35
Spain, II	0.01	438.08	0	2.1	25	0
Spain, III	0.01	438.08	0	2.1	25	0
India, I	0.01	438.08	0	2.6	25	0
India, II	0.01	438.08	0	2.3	25	0
India, III	0.01	438.08	0	2.0	25	0
India, IV	0.01	438.08	0	2.0	25	0
India, V	0.01	438.08	0	2.1	25	0
India, VI	0.01	438.08	0	2.6	25	0



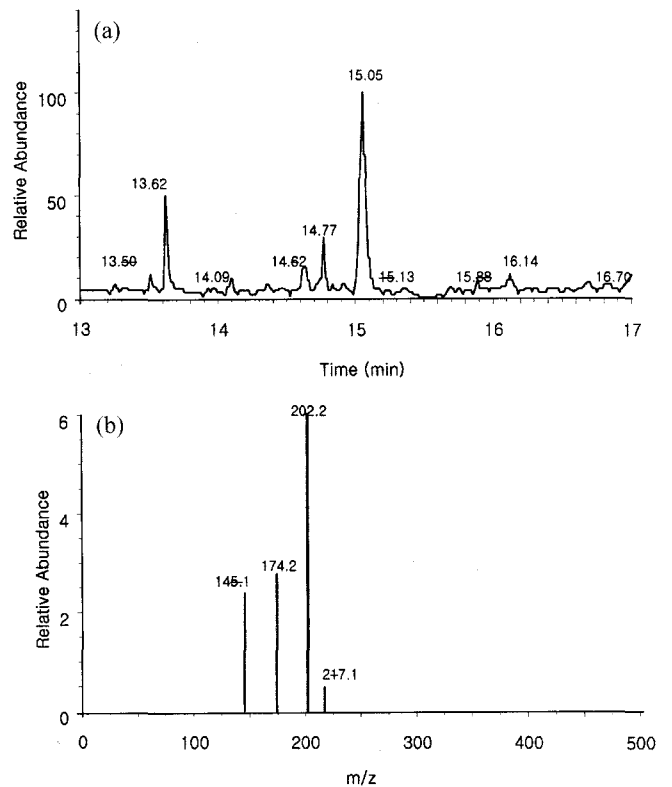
**Fig. 5. Total ion chromatograms (a) and mass spectrum (b) of ethoxyquin standard by GC-MSD.**

며 양식송어에서 검출된 ethoxyquin의 잔류량은 0.02-0.1 mg l<sup>-1</sup> 이고 dimer는 0.1-1.0 mg l<sup>-1</sup>이었다는 결과와 유사하였다.

또한 Schreier<sup>30)</sup>는 HPLC를 이용하여 동물사료에서 ethoxyquin이 0.25-289 mg l<sup>-1</sup> 함유하고 있다고 보고한 바 있으며 그 잔류 수준은 파프리카 추출물에 잔류하는 ethoxyquin의 양에 비해 상대적으로 높은 함량이었는 데 이러한 결과의 차이는 에틸아세테이트를 추출용매로 사용하고 검출한계가 0.1 mg l<sup>-1</sup>의 수준이었던 점등의 분석조건과 분석시료의 차이에 기인된 것으로 생각된다. 반면 Corti 등<sup>18)</sup>이 클로르포름을 추출용매로 사용하고 메탄올/인산염 완충용액을 이동상으로 하여 분석한 결과 검출한계가 0.25-4.0 mg l<sup>-1</sup>일 때 직선관계의 함량을 가진다고 한 보고와는 상이한 결과로서 이와 같은 차이는 용매와 검출기 등의 분석조건에 의한 차이에 기인되는 것으로 생각되었다.

**참고문헌**

1. Korea dictionary research publishing (1997) In *Foods material*



**Fig. 6. Total ion chromatograms (a) and mass spectrum (b) of ethoxyquin in paprika by GC-MSD.**

*dictionary* KDR, Seoul, Korea. pp. 228-229.

2. Richard, M., McIntyre, M., Pamela, M., Gail, D. and Sevens, J. (1988) In *The new age herbalist* Simon & Schuster Inc., New York. pp. 36-40.

3. Biacs, P. A., Czinkotal, B. and Hoschke, A. (1992) Factors affecting stability of carotenoid substances in paprika powders. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 363-367.

4. Biacs, P. A., Daood, H. G., Huszka, T. T. and Biacs, P. K. (1993) Carotenoids and carotenoid esters from new cross cultivars of paprika. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 1864-1867.

5. Ittah, Y., Kanner, J. and Granity, R. (1993) Hydrolysis study of carotenoid pigments paprika by HPLC/photodiode array detection. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 899-901.

6. Fisher, C. and Kocis, J. A. (1987) Separation of paprika pigments by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* **35**, 55-57.

7. Minguéz-Mosquera, M. A. and Hornero-Mendez, M. (1994) Comparative study of the effect of paprika processing on the carotenoids in pepper (*capsicum annum*) of the Bola and Agriducle Varueties. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 1555-1560.
8. Osuna-Garcia, J. A. and Wall, M. M. (1996) Use of antioxidant and adjusted moisture content for color retention of stored paprika. Proc. Nat. pepper conference pp. 116-117.
9. Osuna-Garcia, J. A., Wall, M. M. and Waddell, C. A. (1997) Natural antioxidant for preventing color loss in stored paprika. *J. Food Science* **62**, 1017-1021.
10. Lease, J. G. and Lease, E. J. (1956) Factors affecting the retention of red color in pepper. *J. Food Technol.* **10**, 368-373.
11. Balbaa, S. J., Karawya, M. S. and Girgis, A. N. (1968) The capsaicin content of capsicum fruit at different stages of maturity. *Lloydia* **31**, 272-274.
12. Chen, S. L. and Gutmanis, F. (1968) Auto oxidation of extractable color pigment in chile pepper with special reference to ethoxyquin treatment. *J. Food Sci.* **33**, 274-280.
13. He, P. and Ackman, R. G. (2000) Residues of ethoxyquin and ethoxyquin dimer in ocean-farmed salmonids determined by high-pressure liquid chromatography. *J. Food Sci.* **65**, 1312-1314.
14. Kato, S. and Kanohta, K. (1985) Chromatographic studies of the autoxidation products of ethoxyquin and its photochemical conversion. *J. Chromatography* **324**, 462-468.
15. Vinas, P., Hernandez-Cordoba, M. and Sanchez-Pedreno, C. (1991) Determination of ethoxyquin in paprika by high-performance liquid chromatography. *J. Food Sci.* **56**, 241-251.
16. Layug, D. V., Ohshima, M., Ostroski-meissner, H. T. and Yokota, H. (1994) The effect of a high level ethoxyquin on the nutritive value and pigmentation potency of alfalfa leaf extract. *Ital. J. Food Sci.* **6**, 397-409.
17. FDA (2000) In *Code federal regulation: Part 172, ethoxyquin*. The office of the federal register national archives and records administration, Washington, USA, pp. 26-32.
18. Corti, E., Dreassi, P., Politi, N. and Aprea, C. (1992) Comparison of HPTLC and HPLC procedures for the determination of certain xenobiotic residues in apples and pears. *Food additives and Contaminants* **9**, 243-251.
19. Parker, D. V. and Lewis, D. F. V. (1992) International symposium on current issues with food preservatives, chemico-technical nutritional and safety in use aspects. *Food additives and contaminants* **9**, 561-577.
20. He, P. and Ackman, R. G. (2000) HPLC determination of ethoxyquin and major oxidation products in fresh and stored fish feeds. *J. Sci. of Food and Agriculture* **80**, 10-16.
21. Alanko, K., Jolanki, R., Estander, T. and Knerva, L. (1998) Occupational multivitamin allergy caused by the antioxidant ethoxyquin contact dermatitis. *Aust. J. Dermatol.* **39**, 263-264.
22. Takami, M., Preston, S. L., Toyloy, V. A. and Behrman, H. R. (1999) Antioxidants reversibly inhibit the spontaneous resumption of meiosis. *Am. J. Physiol.* **276**, 684-688.
23. Rubel, D. M. and Freeman, S. (1998) Allergic contact dermatitis to ethoxyquin in a farmer handling chicken feeds. *Aust. J. Dermatol.* **39**, 89-90.
24. Lopez, M. L. and Riba, M. (1999) Residue levels of ethoxyquin, imazalil, and iprodione in pear under cold-storage conditions. *J. Agric Food Chem.* **47**, 3228-3236.
25. Saltveit, Jr. M. E. (1997) Carbon dioxide, ethylene, and color development in ripening mature green bell pepper. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* **102**, 523-525.
26. He, P. and Ackman, R. G. (2000) Purification of ethoxyquin and its two oxidation products. *J. Agric Food Chem.* **48**, 3069-3071.
27. Saxena, T. B., Zachariassen, K. E. and Jorgensen, L. (2000) Effects of ethoxyquin on the blood composition of turbot. *Toxicol Pharmacol.* **127**, 1-9.
28. Hobson-Frochock, A. (1982) Residue of ethoxyquin in poultry tissues and egg. *J. Sci. Food and Agricul.* **33**, 1269-1274.
29. Korea food & drug administration (2000) In *Food code: Chap. 7* KFDA, Seoul, Korea. p. 165.
30. Schreier, C. J. (1997) Determination of ethoxyquin in feed by liquid chromatography. *J. of AOAC Internatinal* **80**, 726-731.
31. ASTA (1985) In *Official analytical methods of the American trade association* Englewood Cliffs, N. J. p. 68.
32. Korea food & drug administration (2001) In *Food additives code: Part 73* KFDA, Seoul, Korea. pp. 110-111.

---

**A Study on Detection of Residual Solvent, Ethoxyquin and Color Stability in Oleoresin Paprika Extracts**

Seon-Ok Lee, See-Kyung Lee<sup>1,\*</sup>, Suk-Hun Kyung<sup>1</sup>, Kil-Dong Park<sup>2</sup>, Hee-Gon Kang<sup>3</sup> and Joo-Sung Park<sup>3</sup> (*Dept. of Food & Drug Analysis, Food & Drug Administration Seoul Regional Office, Seoul 135-793, <sup>1</sup>Dept. of Applied Biol. and Chem., Kon-Kuk University, Seoul 143-701; <sup>2</sup>Dept. of Food Industry Korea Health Industry Development Institute, Seoul 156-800, <sup>3</sup>Seoul Metropolitan Government Institute of Health & Environment, Seoul 138-701*)

**Abstract:** Effects of ethoxyquin on the color stability of oleoresin paprika extracts and amount of residual ethoxyquin, a color stabilizer, in commercial extracts were determined. The oleoresin paprika extracts dissolved in ethanol gave the highest maximum photo-absorbency at 444-458 nm, with the color index of United States product 2-6 times higher than that produced in India. The residual solvents in oleoresin paprika extracts were mainly acetone and methanol, although some other extracts also contained small amounts of hexane. HPLC analysis was determined as a proper analytical method for residual ethoxyquin assay in the oleoresin paprika extracts, particularly when hexane was used as a solvent. The residual ethoxyquins were detected in the extracts produced in US and Spain which had relatively high color indices.

---

Key words: ethoxyquin, antioxidant, paprika, color index

\*Corresponding author