

Reduction in Residual Pesticides and Quercetin Yields in Onion Peel Extracts by Washing

Eun-Jeong Jeong and Yong-Jun Cha*

Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Received October 24, 2012 / Revised December 13, 2012 / Accepted December 14, 2012

This study was conducted to assess the removal of residual pesticides and to obtain high amounts of quercetin in onion peel extracts (OPEs) by 4 washing treatments. Washing is one of the standard processing steps in obtaining functional food ingredients from onion peel. After a first detergent wash (0.2% w/v) (DW) and hot air drying (80°C, 24 hr) (B), 4 washing treatments were tested, including a second DW (C), ultrasonication (50°C, 10 min) plus DW (D), 0.3% H₂O₂ (v/v) plus DW (E), and blanching (95-97°C, 2 min) plus DW (F). This was followed by 60% (v/v) ethanol extraction and vacuum freeze drying of the OPE. The E treatment yielded 89.04% OPE and a quercetin content of 96.84% in the OPE compared with the B treatment, and had the highest efficiency of all treatments tested. The OPE was tested for the presence of 177 residual pesticides and three compounds were detected in all treatments: cyhalothrin, fluquinconazole and procymidone. Cyhalothrin and fluquinconazole levels were below the permitted levels for fresh onion, while procymidone was present in the high level range of 128.01~133.46 mg/kg in all samples. The E treatment was a better washing method than the others for removal of residual pesticides. It could reduce the level of residual pesticides without changing the functional properties of the OPE.

Key words : Residual pesticide, removal effect, H₂O₂, onion peel extract, quercetin

서 론

오늘날 생활수준의 향상으로 건강에 대한 욕구가 증대되면서 식품에 대한 인식이 변화하고 있다. 전반적인 식품에 대한 소비성향이 맞춤형 기능식품 중심으로 변하고 있으며 이러한 소비자의 욕구를 충족시키기 위해 건강기능식품 기능성원료로서, 부작용이 없으면서도 일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 농산물로부터 건강기능식품의 발굴이 요구되고 있다.

양파(*Allium cepa* L.)는 백합과에 속하는 다년초로서 quercetin, quercitrin, rutin 등의 flavonoid 물질이 풍부한 대표적인 식품이다[1,22]. 특히 quercetin은 양파의 주된 flavonoid 성분으로 -OH기에 의해서 항산화 활성을 갖는 구조를 가지고 있어 활성산소의 산화활동을 억제하거나 제거하는 능력이 매우 강하며[2,23], collagen에 의해 촉진되는 혈소판의 활성을 억제시켜 혈행 개선 효과를 가지는 것으로 알려져 있다[8]. 양파의 가식부분에는 0.01%의 quercetin이 함유 되어 있으나, 껍질로 갈수록 함량이 높아져 양파껍질에는 순무게의 6.5%에 달하

는 quercetin이 있다[7,17]. 그러나 단체급식의 위생화, 소비자의 신선식품 선호 등의 추세로 대부분 껍질이나 뿌리를 절단한 간양파와 같은 1차 가공형태로 유통되므로 가공 후 발생하는 부산물인 껍질과 뿌리는 사료로 이용하거나 일부는 폐기되고 있으나, 최근에는 이를 활용한 생리활성물질을 가지는 고부가가치의 기능성 식품소재로서의 개발이 시도되고 있다[9,10].

한편 농식품 품질관리 관련 소비자 인지도 조사에서 소비자가 농산물을 구입할 때 중요 선택기준으로는 원산지(39.2%), 안전성(34.9%), 가격(10.1%), 맛(8.4%) 및 외관(2.5%) 순으로 나타났다[18], 농식품의 안전문제와 관련하여서는 농산물에 포함된 유해물질 중 농약(48.3%)과 중금속(41.9%)을 가장 위험하다고 인식하였다[18]. 또한 소비자의 76.7%가 국내산 농산물의 안전성을 신뢰하고 있고, 소비자의 96.4%는 수입 농산물보다 우리 농산물이 더욱 안전한 것으로 인식하고 있었다[18]. 그러므로 국내산 농산물 원료로부터 안전성이 확보된 가공식품의 제조는 필수적인 조건이라고 생각된다. 하지만 우리나라의 농약사용량 추정치는 2001년 28.2천톤으로 최대치를 나타내었다가 이후 감소하는 추세를 보이고 있지만 유엔식량기구(FAO)가 집계한 경제협력개발기구(OECD) 국가의 연평균(1999-2003)사용량과 비교해 보면 세계 최대 수준이다[6]. 이에 농산물에 잔류하는 농약을 제거하기 위한 연구는 주로 신선 농산물에 국한되어 있다. 즉 오존수와 과산화수소수를 이용한 깻잎에서의 procymidone의 저감화 효과[5], 사과 및 가공품에서의 물세척, 오존수 및 염소수처리에 의한 잔류농약

*Corresponding author

Tel : +82-55-213-3513, Fax : +82-55-281-7480

E-mail : yjcha@changwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

제거효과 비교[19], 과일 채소류에서 물 및 연성세제 처리에 의한 잔류 malathion 제거 효과[24], 유자표면의 잔류농약에 대한 가압세척효과[25] 등이 보고되었으며, 생물유래 저해제(조개류 유래 CaO)[16] 및 작물중에 감광제/광촉매[21] 이용에 따른 잔류농약 제거 효과를 보고 하였으나, 대부분이 모델시험을 통하여 제거효과를 구명하였으며, 실제 수확된 농작물을 수거한 연구는 드물었다. 특히 농산물로부터 생리기능성성분을 추출하여 건강기능성 식품으로 제형화 가공공정에서의 농약 저감화에 대한 연구는 전무한 실정이다. 건강기능식품은 식품공전에서 농약잔류허용기준 설정되어있는 원료를 사용할 경우 「수입식품 검사지침」에 따라 농약의 분석자료가 요구된다[14]. 따라서 본 연구는 양파껍질추출물 분말제조에서의 일련의 공정인 세척방법에 따른 잔류농약의 제거효과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 양파껍질추출물 제조

본 실험에서 사용된 양파껍질은 2010년 6~8월 경남 창원지역에 소재한 유어농협 공판장및 양파가공공장에서 수거하여 혼입된 이물질과 협잡물을 제거한 후에 사용하였다. 양파껍질추출물의 제조는 Cha 등[3]의 방법을 기초로 하여, Fig. 1과 같은 전처리조건으로 하여 비교 분석하였다. 즉, 양파껍질(A)을 0.2%(w/v) 1중세척제(Y회사 제품, 이하 세척제)에 2%(v/v) 비율로 세척 후 1차로 열풍건조(80°C, 24 hr)하여, 건조된 양파껍질(B)을 얻었다. 다음으로 4구간으로 나뉜 세척공정을 거쳤는데, ① 세척제(DW) 처리구를 대조구(C)로 하였고, ② 초음파 처리 및 세척제 처리구(D)는 초음파 세척기(50°C,

10min, Mujigae Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용한 후 세척제 처리구(DW)와 동일한 조건으로 처리하였다. ③ 과산화수소수 및 세척제 처리구(E)는 과산화수소수(0.3% v/v)에 건조된 양파껍질을 6분간 담근 다음 세척제 처리구와 동일한 조건으로 처리하였다. ④ 데치기 및 세척제 처리구(F)는 95~97°C에 수도수에 건조된 양파껍질(B)을 2분간 담근 후 세척제 처리구와 동일한 조건으로 처리하였다.

각 세척 처리구는 2차 열풍건조(80°C, 24 hr) 처리 한 후, 건강기능성식품소재 가공 공정에 의거하여 추출물을 제조하였다[3,10]. 즉, 60%(v/v)로 조절된 발효주정((주)우리주정, 부산, 한국)과 citric acid(이화산업(주), 서울, 한국)로 pH를 5.5로 조절한 다음, 양파껍질에 대해 1:15(w/v) 비율로 3시간동안 교반 추출하였다(50±3°C). 추출 후 1차 여과(60~100 mesh)과정을 통하여 양파껍질을 분리시키고 1~1.5°Brix까지 농축하였다. 농축한 액은 진공동결건조기(PVTFD 10R, Ilshin Ltd. Co. Ltd., Dongducheon, Korea)를 이용하여 진공 동결 건조하여 실험용 재료로 사용하였다.

Quercetin 분석

Quercetin 함량은 Jeon 등의 방법[11]에 따라 분석하였다. 시료는 칭량하여 60% ethanol 40 ml와 6 N HCl 5 ml를 첨가하여 용해시킨 후 95°C에서 2시간 동안 환류 냉각하였고 이를 감압농축한 후 60% ethanol을 사용하여 50 ml로 정용한 뒤 0.45 µm filter로 여과한 것을 시험용액으로 사용하였으며, Hewlett Packard 1100 series HPLC system (Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 분석용 칼럼은 ZORBAX C₁₈ (4.6×150 mm, 5 µm, XDB-C₁₈, Hewlett Packard, Co., Palo Alto, CA, USA)을 사용하였고, 이동상으로는 water: 5% aceticacid:acetonitrile

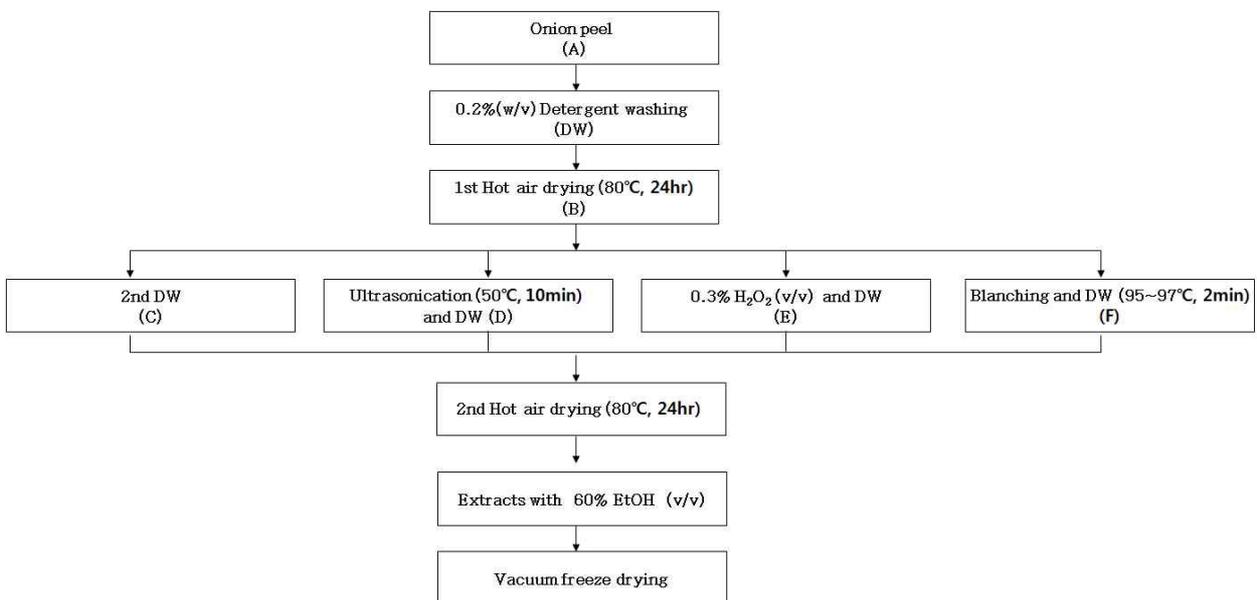


Fig. 1. Process diagram of onion peel extract

(40%: 30%: 30%), PDA detector (370 nm), flow rate: 1.0 ml/min, injection volume: 20 µl였다.

농약 동시성분 분석을 위한 검액제조 및 분석조건

농약 총 177종 중 68종은 GC-ECD로, 60종은 GC-NPD로, 37종은 HPLC-UVD로, 12종은 HPLC-FLD로 정량분석하였으며 목록은 Table 1 및 2에 나타내었다. 양파껍질추출물 50 g에 acetonitrile 100 ml를 넣은 후 균질기(WiseTis® Homogenizer, Daihan Scientific Co., Ltd., Seoul, Korea)에서 5,000 rpm으로 3분간 균질화하였다. 이를 감압여과한 후 여액을 sodium chloride 10~15 g이 들어있는 150 ml의 분리병에 담고 마개를 막은 후 1분간 흔들어 섞어주고 약 1시간 정치하여 acetonitrile 층과 물층을 분리시켰다. GC분석을 위한 시료는 상등액인 acetonitrile층 10 ml를 취하여 감압 농축한 후 잔류물을 20% acetone 함유 n-hexane 1 ml에 재용해하였다. 정제는 미리 활성화시킨 Sep-Pak® (Florisil® cartridge, Waters, Milford, MA, USA)의 상단에 앞서 재용해한 시료를 가하여 시험관에 받고 이어서 20% acetone함유 n-hexane 8 ml로 용출하여 동일한 시험관에 받았다. 이 용출액을 미세농축 한 후 20% acetone함유 n-hexane 1 ml에 재용해하여 분석시료로 사용하였고 측정 조건은 Table 1과 같다. HPLC 분석시료는 상기 acetonitrile

상등액 10 ml를 취하여 감압 농축 후 methylenechloride 2 ml에 재용해하였다. 정제는 미리 활성화시킨 Sep-Pak® (Florisil® cartridge, Waters, Milford, MA, USA)의 상단에 앞서 재용해한 시료를 가하여 시험관에 받고 이어서 10% methanol 함유 methylenechloride 8 ml로 용출하여 동일한 시험관에 받았다. 이 용출액을 미세농축한 후 acetonitrile 1ml에 재용해하여 시험용액으로 사용하였고 분석조건은 Table 2와 같다.

통계분석

분석결과는 통계프로그램인 SPSS (Statistical Package Inc., USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하여 통계적 유의성(p<0.05)은 Duncan's multiple range test로 검증하였다.

결과 및 고찰

수세방법에 따른 양파껍질추출물 및 quercetin의 수율 분석 양파껍질로부터 수세조건별에 따른 과정을 거쳐 제조한 각각의 양파껍질추출물의 수율 및 quercetin 함량을 Table 3에 나타내었다. 양파껍질로부터 건강기능성식품 기능성원료의 제조를 위한 제조공정은 표준화가 필수적인 사항이다. 이에 예비실험에서 pilot scale로 양파껍질로부터 세척제 처리에 의

Table 1. GC operation condition for residual pesticides analysis in onion peel extract

GC	Agilent 7890A	
Column	DB-5 (30 m× 0.25 mm I.D., 0.25 µm)	
Inlet	Temperature: 250°C, split mode (30:1)	Temperature: 250°C, 1 µl splitless
Detector	GC-ECD	GC-NPD
	Temperature: 320°C, Make up (N ₂): 60 ml/min	Temperature: 320°C, H ₂ : 3.0 ml/min, Air: 60 ml/min Make up (N ₂): 10 ml/min
Oven	130°C (1 min hold) → 10°C/min → 220°C → 5°C/min → 240°C → 10°C/min → 300°C (12 min hold)	110°C (1 min hold) → 10°C/min → 180°C → 5°C/min → 220°C → 10°C/min → 300°C (6 min hold)
Pesticides	Trifluralin, Flufenoxuron, Tetraconazole, Isoprothiolane*, Dichlofluanid, Probenazole, Fthalide, Iprodione*, Disulfoton, Pyridaben, Cyfluthrin, Tolyfluaniid, Tetradifon*, Indanofan, Vinclozolin*, Azoxystrobin, Dithiopyr, Indoxacarb, Deltamethrin, Chlorfenapyr*, Dicofol, Butachlor, Pyrimidifen, Dimethenamid, Kresoxim-methyl, Alachlor, Simeconazole, Fenarimol*, Folpet, Fenpropathrin*, Prochloraz*, Nuarimol, Zoxamide, Etrimfos, Paclbutrazol*, Tefluthrin, Fenamidone, Ofurace, Oxadiazon, Cypermethrin*, Flucythrinate, Permethrin*, Chlorfluazuron, Captan, Bromobutide, Endosulfan*, Penconazole, Cyhalothrin*, Propanil, Fipronil, Piperophos, Halfenprox, Bifenthrin*, Lufenuron, Pyridalyl, Mefenacet, Acrinathrin, Chlorothalonil*, Triflumuron, Flutolanil, Tralomethrin, Difenconazole, Anilofos, Triadimefon*, Thifluzamide, Fenoxanil, Fenvalerate*, Procymidone* (68)	Fenothiocarb, Flusilazole, Fenbuconazole, Pyraclofos, Mepronil, Pirimiphos-methyl, Methabenzthiazuron, Cadusafos, Napropamide, Esprocarb, Malathion*, Tebupirimfos, Fludioxonil*, Molinate, Diazinon*, Myclobutanil, Triazophos*, Fenitrothio*/MEP, Tebufenpyrad, Pyrazophos*, Ftoxazole, Furathiocarb, Cyproconazole, Dimethoate*, Dichlorvos*/DDVP, EPN*, Diniconazole, Methidathion*, Bitertanol, Pyriminobac-methyl, Profenofos, Cyprodinil*, Azinphos-methyl, Phosphamidone*, Parathion*, Fosthiazate, Edifenphos, Metconazole, Buprofezin, Pendimethalin*, Phenthoate*/PAP, Chlorpyrifos*, Prothiofos, Chlorpyrifos-methyl*, Thiazopyr, Forate, Fenthion*/MPP, Ethoprophos, Fenazaquin, Therbufos*, Hexaconazole, Tolclofos-methyl, Tebuconazole, Iprovalicarb, Terbutylazine, Phosalone, Metalaxyl, Dimepiperate, Triflumizole*, Diphenamid (60)

*Residual pesticide item inspected in imported food by KFDA [14].

Table 2. HPLC operation condition for residual pesticides analysis in onion peel extract

HPLC	Agilent 1200 series	
Column	Zorbax Eclipse (25 cm, particle size 5 µm, C ₁₈)	
Injector	Injection volumn : 10 µl	
Detector	HPLC-UVD	HPLC-FLD
	Wavelength: 254, 235 nm	Excitation: 330 nm, Emission: 446 nm
Mobile phase	H20/ACN 70/30, 1.0 ml/min (0-1 min) → 60/40(1-7 min) → 40/60(7-9 min) → 30/70(11-15 min) → 30/70(15-20 min) → 20/80(20-22 min) → 15/85(22-30 min) → 0/100(30-31 min) → 0/100(30-38 min) → 75/25(38-42 min)	
Pesticides	Pyributicarb, Ferimzone, Cyhalofop-butyl, Trifloxystrobin, Fluacypyrin, Dimethylvinphos, Pyribenzoxim, Fenpyroximate, Thiachloprid, Dimethomorph, Pencycuron, Boscalid, Pyraclostrobin, Forchlofenuron, Chromafenozide, Imidacloprid, Quinoclamine, Cyazofamid, Clothianidin, Cymoxanil, Acetamiprid, Pirimicarb*, Metamifop, Teflubenzuron, Diflubenzuron, Diethofencarb, Mepanipyrin, Flumioxazin, Pyroquilon, Carbendazim, Tricyclazole, Imibenconazole, Pymethanil, Pentoxazone, Pyriproxyfen, Tebufenozide, Fluquinconazole* (37)	Oxamyl, Carbofuran*, Aldicarb, Thiodicarb, Isoprocarb, Ethiofencarb, Carbaryl, Fluquinconazole, Fenobucarb, Thiamethoxam, Methomyl*, Methiocarb (12)

*Residual pesticide item inspected in imported food by KFDA [14].

Table 3. Yields of onion peel extract (OPE) and quercetin by washing methods

	Washing methods ¹⁾				
	B	C	D	E	F
Yield (% w/w of 100 g onion peel) ²⁾	3.74	2.76	2.79	3.33	1.65
R-OPE ³⁾	100	73.80	74.60	89.04	44.12
Quercetin (mg/g)	295.75±6.43 ⁶⁾⁷⁾	325.31±7.75 ^a	329.22±2.43 ^a	321.48±1.26 ^a	311.61±2.91 ^b
Total quercetin (TQ) ⁴⁾	1105.51	897.88	918.55	1070.53	514.16
R-TQ ⁵⁾	100	81.22	83.09	96.84	46.51

¹⁾Refer to the legend in Fig. 1.

²⁾Amount (g) of OPE obtained from washing treatment and processing (60% EtOH extract and freeze drying), respectively.

³⁾R-OPE: Ratio of yield to yield of B.

⁴⁾Total quercetin: quercetin×amount of OPE.

⁵⁾R-TQ: Ratio of TQ to TQ of B.

⁶⁾Values are mean value±SD, n=3.

⁷⁾Values with different superscripts within same row are significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05).

한 1차 수세과정으로는 양파껍질과 함께 혼입된 이물질 및 잔류농약의 제거가 불충분하여(Fig. 1, 처리구 A), 본 실험에서와 같이 2차 수세과정을 조건별로 설정하였으며, 기능성원료의 지표물질로서는 양파에서 함량이 가장 많은 기능성 성분인 quercetin을 선정하였다.

양파껍질 100 g을 1차 세척제 처리와 건조(B) 후 3.74 g의 양파껍질추출물(분말)이 획득되었고, 2차 세척제처리(C)에서는 2.76 g, 초음파 처리+세척제 처리(D)에서는 2.79 g, 0.3% 과산화수소수+세척제(E)에서는 3.33 g, 데치기+세척제(F)는 1.65 g을 각각 획득하였다. 1차 및 2차 수세 단계에서 보면 B처리에 비해 C처리는 73.80%, D처리는 74.60%, E처리는 89.04% 및 F처리는 44.12%로 수율이 감소하였다. 특히 데치기 처리(F)는 가열처리로 인한 조직의 붕괴로 수용성 물질의 용출이 용이하게 이행되어 소실이 더욱 크게 일어난 것으로 사료된다. 반면 과산화수소수 처리구(E)는 다른 처리구에 비교

해서 감소비율이 적었다. 이는 과산화수소는 알칼리 용액에서 효과적으로 OH·를 발생시켜 밀짚과 같은 조직 구조물인 hemicellulose와 lignin의 결합체의 해리를 유도된다고 하였던 데[20], 본 연구에서도 lignin과 hemicellulose와 같은 양파껍질의 구조적 결합체에 과산화수소로부터 유도된 delignification에 의하여 추정추출의 수율증대가 나타났을 것으로 사료된다.

각 수세공정에 따른 양파껍질의 기능성분인 quercetin 함량은 B처리구에서 295.75 mg/g, C처리구 325.32 mg/g, D처리구 329.33 mg/g, E처리구 321.48 mg/g 및 F처리구 311.61 mg/g으로 검출되었다. 2차 추출공정을 통해 일부 수용성 물질이 제거되어 양파껍질추출물에서 quercetin의 조성이 상대적으로 증가된 것으로 판단된다. Jeon 등[10]은 양파껍질로부터 2차수세과정 없이 제조한 양파껍질추출물의 quercetin함량은 101.28 mg/g이라고 하였는데, 본 연구에서 3배량의 높은

Table 4. Pesticide residues detected in onion peel extracts (OPEs) by washing methods (mg/kg)

Pesticides	Washing methods ¹⁾					
	A	B	C	D	E	F
Cyhalothrin	0.38±0.02 ²⁾⁵³⁾	0.50±0.04 ^b	0.42±0.01 ^b	0.67±0.20 ^a	0.47±0.02 ^b	0.37±0.02 ^b
Fluquinconazole	0.35±0.01 ^f	1.96±0.02 ^d	1.81±0.03 ^e	2.08±0.01 ^c	2.23±0.03 ^b	3.28±0.02 ^a
Procymidone	217.81±12.57 ^a	133.46±3.93 ^b	128.47±10.29 ^b	133.67±21.71 ^b	128.01±0.93 ^b	131.52±7.05 ^b

¹⁾Refer to the legend in Fig. 1.

²⁾Values are mean value±SD, n=3.

³⁾Values with different superscripts within same row are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

quercetin 함량은 전처리공정에 따른 순도의 증가로 판단되며, 바람직한 표준화공정으로 설정되었다고 사료된다. 각 수세공정에 따른 추출물의 수율 및 quercetin 함량을 고려한다면 1차 세척제 처리로부터 각각의 2차 수세공정에서 소실정도는 C처리구 81.22%, D처리구 83.09%, E처리구 96.84%, F처리구 46.51%로, 과산화수소처리+세척제 처리구(E)가 건강기능성 원료인 양파껍질추출 분말수득에 효과적인 방법으로 판단되었다.

수세방법에 따른 잔류농약분석

양파껍질로부터 각 수세 공정에 따른 177종의 잔류농약(식약청의 「수입식품 검사지침」에 따른 잔류농약 44종 포함)을 분석한 결과, 각 세척공정을 거쳐 제조된 양파껍질추출물로부터 cyhalothrin, fluquinconazole 및 procymidone 등 3종의 농약성분을 제외하고는 나머지는 검출되지 않았다. Cyhalothrin은 국내에서 사과, 감귤, 감, 고추, 배추, 차, 양버즘나무 등의 해충을 방제하기 위해 사용되는 농약으로 농업해충에 대해 접촉독성과 소화독에 의해 살충효과를 나타내는 비침투성 합성 pyrethroid 살충제이다[26].

Cyhalothrin은 양파껍질시료(A)에서 0.38 mg/kg 검출되었으며, 각각의 2차 수세공정별에 따라 0.37~0.68 mg/kg 범위에서 검출되었는데, 과산화수소처리구(E) 및 데치기 처리구(F)에서 다소 낮은 범위를 나타내었다. 식품공전에서 국내 cyhalothrin의 생양파의 잔류허용기준은 0.5 mg/kg으로[13], 일부 처리구에서 허용범위를 초과하였으나 원료로부터 추출 및 농축(27-60배) 정도를 고려한다면 안전한 범위로 사료되었다.

Fluquinconazole은 사과, 배, 오이, 수박, 토마토, 복숭아, 단감, 포도, 참외, 감귤, 마늘, 양파, 파, 더덕, 고추, 인삼, 딸기, 경구상추, 오미자, 국화, 달래, 장미 등 다양한 작물에 사용되는 살균제[15]로 국내 fluquinconazole 잔류농약허용기준은 0.2 mg/kg이다[13]. 본 연구의 2차 수세처리구인 모든 시료(B-F)에서 잔류허용기준을 초과한 함량(0.35~3.28 mg/kg)이 검출되었다. 그러나 현재 식품공전에는 생양파를 기준으로 한 것으로 유효성분 추출 및 농축공정을 고려한다면(27-60배) 안전하였다. 하지만 본 연구에서와 같이 건강기능식품용 기능성 원료를 제조하기 위해서는 이에 대한 새로운 규격기준이 재설정되어야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서 검출된 cyhalothrin과 fluquinconazole은 수세방법처리에 따른 감소효과가 나타나지 않았다. 특히 생시료인 양파껍질(A 처리구)에서 다른 처리구에 비해 낮은 함량이 검출된 결과는 혐잡물(흙, 모래 등)의 혼입으로 오히려 낮은 함량이 검출된 것으로 판단된다. 또한 cyhalothrin과 fluquinconazole은 B 처리구에 비해 다소 높은 함량으로 검출되었으나 이는 수세공정에 따른 추출효율성이 증대에 인한 것으로 사료된다.

Procymidone은 우리나라 재배지 토양의 농약 잔류량 분석결과 검출빈도가 가장 높은 살균제[4]로, 포도, 오이, 양파, 딸기, 토마토, 고추, 수박, 복숭아, 부추, 백합, 거베라, 잔디 등 작물에서 사용된다고 보고된다[15]. 본 실험에서 양파껍질추출물은 2차 세척처리구(B-F)가 비세척 처리구(A)에 비해 58.77~61.37% (128.01~133.67 mg/kg)로 감소효과를 보였으며, 과산화수소처리 및 세척제 처리구(C와 E)가 가장 낮은 함량이었다. 그러나 생양파의 잔류허용기준 0.2 mg/kg에 비해 매우 높은 함량이 검출되었다. 이는 만생종 양파가 다른 농산물에 비해 장기간 저장되는 과정에서 품질저하를 막기 위해 수확 전 농약의 인위적 살포나 또는 토양으로부터의 오염으로 추정된다. 일반적으로 Procymidone은 가수분해 또는 미생물에 의한 분해 등에 매우 안정한 화합물로 반감기 248일(실내 항온배양, 25°C) 및 330일(실내 항온배양, 10°C)로 보고된다[12]. 채소(취나물, 고춧잎, 열무)의 건조공정에 따른 procymidone 잔류량의 경시적 보고에서 자연건조와 열풍건조(80°C)를 통해 procymidone 감소효과를 보고하였으나 본 연구에서는 반복적인 열풍건조 처리에 따른 효과는 나타나지 않았다. 또한 procymidone은 자연광 하에서 광분해는 속도가 느려 자연광에 의한 직접적인 분해는 적고 가수분해 조건에서 알칼리조건 및 높은 온도에서 분해속도가 빠르다고 하였다[4]. 본 실험에서 반복 세척과정을 통한 procymidone의 감소효과는 나타나고 있으나 양파껍질에 잔류되는 과도한 양을 저감하기 위해서 알칼리 조건의 세척과정에 대한 접근을 시도해봐야 할 것이나 양파의 기능성 성분인 flavonoid 화합물은 알칼리에서 구조적인 변화를 가지므로 기능성 성분의 안정성을 고려한 물리적 세척방법이 추가적으로 고려되어야 할 것으로 사료된다.

본 연구의 2차 세척방법을 통한 양파껍질 추출분말 잔류농

약 저감화 효과는 안전적 허용범위로 검출된 cyhalothrin과 fluquinconazole를 제외한 procymidone이 위해요소로 판단된다. Procymidone은 데치기 처리구(F)에서 적은 함량 검출이 되었으나 전반적인 추출물의 수득량이 낮아 경제성이 떨어지므로 과산화 수소를 이용한 세척방법을 개량한 방법에 대한 연구가 요구되어진다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 농림기술평가원 하반기 고부가가치식품기술개발사업 연구비(111147-3)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Augusti, K. T. 1996. Therapeutic values onions (*Allium cepa* L.) and garlic (*Allium sativum* L.). *Indian J. Exp. Biol.* **34**, 634-640.
- Basra, A. S., Singh, B. and Malik, C. P. 1994. Amelioration of the effects of ageing in onion seed by osmotic priming and associated changes in oxidative metabolism. *Biologia Plantarum* **36**, 365-371.
- Cha, Y. J., Jeong, E. J., Jeon, S. Y. and Baek, J. H. 2011. Method for preparation of onion process residuum extract having antioxidant and fibrinolysis. Korean patent 10-1101189.
- Choi, G. I., Seong, K. Y. and Kim, J. G. 2005. Behaviors of the fungicide procymidone in soils. *Korean J. Environ. Agric.* **24**, 123-131.
- Choi, S. W. and Park, S. Y. 2007. Removal of procymidone by ozonated water. *J. Environ. Sci.* **16**, 1425-1430.
- Gyeonggi-do government research insititute of public health & environment. 2012. Risk assessment for pesticide residues of agricultrual products in Gyeonggi-do. pp. 18-20.
- Hermann, K. 1976. Flavonoids and flavones in food plants, A review. *J. Food Tech* **11**, 433-488.
- Hubbard, G. P., Stevens, J. M., Cicmil, M., Sage, T., Jordan, P. A., Williams, C. M., Lovegrove, J. A. and Gibbins, J. M. 2003. Quercetin inhibits collagen-stimulated platelet activation through inhibition of multiple components of the glycoprotein VI signaling pathway. *J. Thromb. Haemost.* **1**, 1079-1088.
- Jeon, S. Y., Baek, J. H., Jeong, E. J. and Cha, Y. J. 2012. Optimal extraction conditions of flavonoids from onion peels via response surface methodology. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **41**, 695-699.
- Jeon, S. Y., Baek, J. H., Jeong, E. J. and Cha, Y. J. 2012. Potential of onion peel extract as a functional ingredient for functional foods. *J. Life Sci.* **22**, 1207-1213.
- Jeon, S. Y., Jeong, E. J., Baek, J. H. and Cha, Y. J. 2011. Analytical method validation of quercetin in *Changnyeong* onion extract as a functional ingredient for functional health food. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **40**, 565-569.
- Kim, H. K. and Lee, K. S. 2002. Effect of coverings on the growth of ginseng and the persistency of procymidone in growing soil. *Korean J. Environ. Agric.* **21**, 24-30.
- Korea Food & Drug Administration. 2009. Maximum residue levels for pesticides in foods. pp. 272-275.
- Korea Food & Drug Administration. 2010. Document registration request form for functional ingredients. p. 42.
- Korea Food & Drug Administration. 2012. Pesticide residue database. Available from http://fse.foodnara.go.kr/residue/pesticides/pesticides_info_view.jsp.
- Lee, B. G., Sin, D. B. and Ha, S. D. 2005. Removal efficiency of residual pesticides in mini-tomatoes by using CaO (scallop-shell powder). *J. Food Hyg. Safety* **20**, 114-117.
- Leighton, T., Ginther, C., Fluss, L., Harter, W. K., Cansado, J. and Nortario, V. 1992. Molecular characterization of quercetin and quercetin glycosides in Allium vegetables. pp. 220, *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health II*, ACS, Washington, D.C. USA.
- National agricultural products quality management service. 2009. Press Releases: Consumer awareness and attitudes about agricultural products quality management. pp. 1-4.
- Ong, K. C., Cash, J. N., Zabik, M. J., Siddiq, M. and Jones, A. L. 1996. Chlorines and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. *Food Chem* **55**, 153-160.
- Pan, G. X., Bolton, J. L. and Leary, G. J. 1998. Determination of ferulic and *p*-coumaric acids in wheat straw and the amounts released by mild acid and alkaline peroxide treatment. *J. Agric. Food Chem* **46**, 5283 - 5288.
- Park, J. H., Ahn, K. C. and Lee, J. K. 2000. Removal of air pollutants using photosensitizers/photocatalysts. *Korean J. Environ. Agric.* **19**, 284-293.
- Park, Y. K. 1995. Source and processing technology of vegetable juice and the trend of study. *Bulletin Food Tech* **8**, 59-68.
- Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Bolwell, P. G., Bremley, P. M. and Pridham, J. B. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Radic. Res.* **22**, 375-383.
- 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**, 418-422.
- Sung, J. M., Kwon, K. H., Kim, J. H. and Jeong, J. W. 2011. Removal efficiency of microorganism and pesticide residues by a using surface washing system on *Yuja* (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka). *Korean J. Food Preserv.* **18**, 627-635.
- Tomlin, C. 1994. The pesticide manual. pp. 254-255, 10th eds., The British Crop Protection Council, U.K.

초록 : 세척방법에 따른 양파껍질추출물의 Quercetin수율 및 잔류농약 제거효과**정은정 · 차용준***

(창원대학교 식품영양학과)

본 연구는 양파껍질로부터 건강기능성식품 기능성원료로서의 양파껍질추출물의 표준화공정을 설정하고자 하였으며, 제조과정 중 지표물질의 추출효율 증대 및 잔류농약 안정성 확보를 위해 여러 세척공정을 통한 quercetin 함량 및 잔류농약 잔존율을 분석하였다. 양파껍질(A)을 1차 1종세척제(이하 세척제) 수세후 건조한 처리구(B), 2차 세척제 처리구(C), 초음파+세척제 처리구(D), 과산화수소+세척제 처리구(E) 및 데치기+세척제 처리구(F)로 처리한 다음 주정추출후 농축 및 진공동결건조하여 양파껍질추출분말을 제조하였다. 양파껍질추출물의 수율 및 지표물질인 quercetin의 수율을 고려하면 과산화수소처리+세척제 처리구(E)가 B처리구에 비해 각각 89.04% 및 96.84%로 추출효율이 가장 높게 나타났다. 모든 시료에서 총 177종의 농약성분 중 cyhalothrin, fluquinconazole 및 procymidone, 3종만이 검출되었는데, cyhalothrin (생양파 허용기준; 0.5 mg/kg), fluquinconazole (0.2 mg/kg)은 각각 0.37-0.68 mg/kg 및 0.35-3.28 mg/kg으로 농축도(27-60배)를 고려하면 허용기준에 안정하였으나 procymidone은 함량이 128.01~133.67 mg/kg으로 높았다. 따라서 양파껍질추출물의 표준화공정을 위해서는 추가적인 물리적 전처리 공정이 필요한 것으로 사료되었다.