

자외선과 광 촉매제를 이용한 감귤껍질 농약제거공정의 최적화

김희선 · 한명륜¹ · 김애정¹ · 김명환*
단국대학교 식품공학과, ¹혜전대학 식품영양과

Optimum Processing Conditions for Pesticides Removal in Mandarin Orange Peel by Ultraviolet Rays and Photocatalytic Materials

Hee-Sun Kim, Myung-Ryun Han¹, Ae-Jung Kim¹, and Myung-Hwan Kim*

Department of Food Engineering, Dankook University

¹Department of Food & Nutrition, Hyejeon College

Abstract

UV-C and -B types of lamps, and H₂O₂ as a photocatalytic material were applied to optimize processing conditions for pesticides removal in Mandarin orange peel. Factors to affect the removal of pesticides were arranged as a function of irradiation temperature, irradiation time, and H₂O₂ spray concentration. The optimum processing conditions for the chloropyrifos and the EPN removals in Mandarin orange peel were irradiation time of 60 min, irradiation temperature of 45°C and H₂O₂ spray concentration of 1000 ppm. However, the optimum processing conditions for methidathion removal were 60 min of irradiation time, 40°C of irradiation temperature and 1000 ppm of H₂O₂ spray concentration. The residual percentages of chloropyrifos, EPN and methidathion were 46, 49 and 28% after above irradiation processing, respectively.

Key words: UV, H₂O₂, Mandarin orange peel, pesticide, optimization

서 론

감귤껍질에는 bioflavonoids, carotene, pectin 및 terpenes 등의 생리활성물질들이 다량존재하고 있으며 동물실험을 통하여 고혈압예방, 혈중 LDL 콜레스테롤함량 감소작용, HDL 콜레스테롤함량 증가작용, 순환계질환의 예방 및 개선효과, 종양세포증식억제, 비만억제 등 다양한 생리작용이 확인되고 있다(Kang et al., 2003). 반면 다양한 생리적 기능을 가진 감귤껍질의 일부는 사료로 이용되고 대부분이 폐기되고 있어 환경오염의 문제로 대두되고 있는 실정이다. 그 이유 중의 하나가 농약사용 과다로 인한 안전성 문제가 결부되기 때문이다(Kwon et al., 1997; Lee, 1999; Kim et al., 1997). 국내에서 감귤재배 시 무농약재배를 권장하고 있으나 현재 단위면적당 농약사용량이 평균 39.5 kg/ha로 과수류 중 가장 높은 것으로 나타났다. 특히, 감귤의 저장 수명(shelf-life) 연장을 위하여 재배농가에서는 무분별하게

항균성 농약제제를 사용하고 있어 농약제제의 잔류독성이 문제점으로 남아있다(Kim et al., 1997).

유기인계 농약(Organophosphorus pesticides)은 주로 살충제로 이용되며 수확을 증가시킬 목적으로 과일, 채소, 곡류를 포함한 농산물에 사용하고 있으며 수확 후에도 과일이나 채소 등에서 검출되고 있다. 감귤농업에서 사용되는 유기인계 농약으로 본 연구의 농약으로 사용한 chloropyrifos, methidathion 및 EPN 등이 사용되고 있다(Kim et al., 1999; Torres et al., 1996). 유기인계 농약의 경우는 AChE (acetylcholinesterase)를 저해하는 독성기전을 지지고 있으며 AChE는 신경계전달에 가장 중요한 물질로서 정상적인 생리 상태에서는 신경계전달물질인 acetylcholine을 분해하는데 그 기능이 저하되면 신경계에 acetylcholine이 축적 되어 유연, 유루, 오심, 구토, 근섬유속연축, 무기력, 피로와 같은 cholinergic toxicity를 나타낸다(Lee et al., 2001).

국외의 식품관련 UV조사에 관한 주요연구로는 UV-C조사 시 생리활성물질의 농도증가로 발암과정의 주요 3단계인 생성, 발전 및 전이 모든 과정에서 뛰어난 항암효과가 있음이 밝혀진 적포도 껍질에 들어있는 stilbenes의 일종인 trans-resveratrol(trans-3,5,4'-trihydroxystilbene)의 함량을 높인다는 연구결과가 있으며(Cantos et al., 2002), UV-B처리로는 토마토 속에 들어있는 carotenoid와 ascorbic acid의

Corresponding author: Myung-Hwan Kim, Department of Food Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
Tel: +82-41-550-3563; Fax: +82-41-559-7868

E-mail: kmh1@dankook.ac.kr

Received November 22, 2010; revised January 5, 2011; accepted January 31, 2011

함유량을 높인다는 결과가 있다(Giuntini et al., 2005). 그 이외의 연구로는 버섯의 Vit. D₂와 Vit. B₂ 증진효과(Park et al., 2001), 엽채류의 항산화물질 생성효과(Yun et al., 2002), 반염건고등어필레의 저장연장효과(Song et al., 2005), 탁주의 품질상승효과(Park & Kim, 2004) 등이 있다. 또한, 상수도원수에 존재하는 원생동물인 *Cryptosporidium*과 *Giardia*에 대한 발병사고가 증가되고 있는데 정수장에서 사용되는 일반적인 소독법인 염소소독제에 강한 내성을 지니고 있어 살균이 제대로 이루어지지 않는다. 이러한 원생동물이 UV 조사에 효과적으로 사멸할 수 있다는 연구결과가 발표되면서 염소소독의 대체방안으로 UV조사가 부각되었으며 이미 선진국에서는 상수도 살균으로 염소소독 대신에 UV조사법을 도입하여 사용하고 있다(USEPA, 2003). UV조사와 미생물제어간의 관계성에 대한 연구는 매우 활발히 이루어졌으나 UV조사를 이용한 식품의 잔류농약제거에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 또한 지금까지의 UV조사에 대한 연구는 UV-B영역의 조사를 이용하여 식품의 생리활성물질 함량과 생리활성작용의 상승효과에 대한 연구이거나 UV-C 영역의 조사를 이용한 살균작용, 위해성 유기물질제거작용 등에 관한 연구들로서 UV-B 또는 UV-C 영역 중의 한 영역에서만 연구가 이루어졌다.

따라서 본 연구의 목적은 UV-C와 -B type의 lamp를 이용한 혼합 자외선조사와 광 촉매제인 H₂O₂를 이용하여 감귤껍질의 농약을 제거하는 가공시스템을 개발하는데 있다.

재료 및 방법

시료

본 연구에 사용한 감귤껍질은 제주도 서귀포시에서 2006년도 재배한 탐나조생을 구입하여 시료로 사용하였다. 구입한 시료를 -40°C의 deep freezer(DF8517, IlshinBioBase, Yangju, Korea)에 보관하면서 사용하였다.

실험설계

UV-C와 -B type의 lamp(TUV PL-L, PHILIPS, Seoul, Korea)를 이용하여 혼합조사실험을 시행하였으며 세 가지 독립변수로서 조사시간(10-60 min), 조사온도(5-45°C) 및 H₂O₂ 분사농도(100-1000 ppm)에 따른 종속변수로 감귤껍질의 농약(chloropyrifos, methidathion, O-ethyl-O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate; EPN)의 제거 정도를 분석하였다. 예비실험을 통하여 lamp조사거리는 20 cm, UV-B lamp 출력은 20 watt, UV-C lamp 출력은 18 watt 및 감귤껍질의 pH를 4.7로 고정시킨 다음 최적 가공시스템연구에 대한 실험설계는 앞서의 세 가지 인자에 대하여 심플렉스격자형 배열법을 보완한 Scheffe의 심플렉스 중심설계법(simplex central design)을 이용하였다. 각 인자의 수준변화에 따른 농약제거 정도의 영향을 조사하기 위하여 분산분석, 이차다

항회귀곡선식 및 반응표면분석법(response surface methodology, RSM) 등의 통계방법(Wanasun et al., 1996)을 이용하였으며 모든 통계분석은 SAS 9.1을 이용하였다(SAS Institute Inc., 2003). 이차다항회귀곡선식은 다음과 같다.

$$Y=A_0+A_1X_1+A_2X_2+A_3X_3+A_4X_1^2+A_5X_2^2+A_6X_3^2+A_7X_1X_2+A_8X_2X_3+A_9X_1X_3$$

여기서 Y는 종속변수로 감귤껍질의 농약(chloropyrifos, methidathion, EPN)잔존 량이며, X₁, X₂, X₃는 독립변수로 조사시간, 조사온도, H₂O₂ 분사농도이고 A_i는 계수이다.

농약희석액 제조

농약은 chloropyrifos, methidathion, EPN(Dongbu finechemicals, Wanju, Korea)을 구입하여 각각의 농약성분이 1000 ppm의 농도가 되도록 만들었다. 300 g의 감귤껍질을 2 L의 농약희석액에 실온(25°C)에서 5 분간 침지시킨 후 체를 이용하여 10 분간 표면의 수분을 제거하였다.

농약제거정도분석

시료를 3 분간 mixer(EF-1000, Shinil Industrial Co., Hwaseong, Korea)로 균질화하여 10 g을 취한 후 acetonitrile 50 mL를 넣고 30 분간 진탕하였다. 이 추출액에 NaCl 10 g 과 무수황산 5 g을 넣고 다시 5 분간 진탕을 한 후 15°C의 온도에서 원심분리기(Union 32R, Hani, Keyonggi, Korea) 3000 rpm의 회전속도에서 10 분간 원심분리하여 분리된 추출액의 상층액 10 mL를 취하였다. 이 상층액을 50°C에서 감압농축(Rotavapor, R-124, BUCHI, Flawil, Switzerland)하여 acetone:hexane(1:1)용액 10 mL에 녹여서 GC/MS로 분석하였다.

GC/MS는 Hewlett-Packard 6890N GC/Hewlett-Packard 5973 network mass selective detector(MSD, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, DA, USA)를 사용하였다. Column은 DB-5ms(60 m length×0.25 mm i.d. 0.25 µm film thickness : J & W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였고, 오븐온도는 100°C에서 2 분간 유지한 후 280°C까지 10°C/min의 속도로 승온시켜 15 분간 유지하였다. Injector 온도는 200°C, detector 온도는 250°C이었으며 carrier gas로는 helium을 사용하였고 유속은 1.0 mL/min 이었다. Ionization voltage는 70 eV이었으며 분석할 분자량의 범위(m/z)는 33-350으로 분석하였다.

결과 및 고찰

UV 조사시간, 조사온도 및 H₂O₂ 분사농도의 요인이 감귤껍질의 농약제거에 미치는 영향

UV-B와 -C lamp 출력을 각각 20과 18 watt, UV 조사거

Table 1. The pesticide residuals (ppm, dry matter basis) of chloropyrifos, methidathion and EPN by three treatment variables

Dose time(min)	Dose temp. (°C)	H ₂ O ₂ conc. (ppm)	Pesticide residual (ppm)		
X ₁	X ₂	X ₃	Chloropyrifos	Methodathion	EPN
	Before irradiation		51.8±0.35	85.2±0.92	78.2±0.92
10	5	100	28.6±0.57	54.6±0.29	37.0±0.99
10	5	1000	27.9±0.92	51.2±9.90	35.6±2.12
35	5	550	27.8±0.28	53.3±0.21	35.2±0.57
60	5	100	27.3±0.00	51.3±0.28	34.3±0.42
60	5	1000	26.6±0.28	47.0±0.85	32.8±0.49
10	25	550	27.1±0.64	53.2±3.32	34.6±1.77
35	25	100	26.9±0.64	49.3±1.56	32.1±1.27
35	25	550	26.4±0.35	47.4±0.85	32.0±0.64
35	25	1000	26.3±0.00	46.6±0.28	33.2±0.64
60	25	550	25.7±0.64	45.0±2.12	31.8±1.34
10	45	100	27.3±0.99	53.5±1.91	34.9±1.70
10	45	1000	26.5±0.78	50.2±2.12	32.8±1.06
35	45	550	26.0±0.21	47.6±0.21	31.9±0.14
60	45	100	26.0±0.35	46.4±0.07	32.2±0.64
60	45	1000	24.0±0.14	42.4±0.14	28.7±0.00

Table 2. Analysis variances for the effects of three treatment variables on the pesticide removals in Mandarin orange peels

Factor	Chloropyrifos		Methodathion		EPN	
	F value	Pr > F	F value	Pr > F	F value	Pr > F
Dose time	17.94	<.0001	18.41	<.0001	4.72	0.0037
Dose temp.	27.32	<.0001	8.00	0.0001	4.73	0.0037
H ₂ O ₂ conc.	10.52	<.0001	6.10	0.0008	1.33	0.2786

리를 20 cm, 감귤껍질의 pH를 4.7로 고정시킨 다음 조사시간, 조사온도 및 H₂O₂ 분사농도에 따른 농약제거효과를 조사한 결과 Table 1과 같다. 각각의 독립변수에 대한 흥미구역으로서 조사시간은 10-60 분, 조사온도는 5-45°C, H₂O₂ 분사농도는 100-1000 ppm으로 실험설계를 하였다. Chloropyrifos, methidathion 및 EPN의 조사 전의 농도는 각각 51.8, 85.2, 78.2 ppm이었으나 본 실험영역에서의 조사 처리 평균값(response mean)은 각각 26.73, 49.27, 33.25 ppm으로 조사 전에 비하여 48.4, 42.2, 57.5% 감소하였다.

독립변수인 조사시간, 조사온도 및 H₂O₂ 분사농도의 수준에 따른 chloropyrifos, methidathion 및 EPN 제거에 미치는 정도를 분산분석을 통하여 분석하였다(Table 2). Chloropyrifos에 대한 독립변수들의 영향력은 조사온도가 가장 컸으며 그 다음 조사시간, H₂O₂ 분사농도 순이었다. Methodathion은 조사시간이 가장 컸으며 조사온도, H₂O₂ 분사농도 순으로 나타났다. EPN은 조사온도와 조사시간이 비슷하게 나타났고 H₂O₂ 분사농도가 가장 작았다. H₂O₂ 분사농도조건에 따른 EPN의 제거에 대한 영향을 제외하고 모든 처리조건은 1% 이내에서 유의성차이를 나타내었다.

이차다항회귀곡선식의 적합도

이차다항회귀곡선식의 회귀계수와 적합성에 대한 결과는

Table 3과 4와 같다. Chloropyrifos의 경우는 일차다항회귀(linear)가 가장 영향력을 미쳤으며 교차회귀(cross product), 이차다항회귀(quadratic) 순으로 나타났으며 methidathion과 EPN은 linear, quadratic, cross product 순으로 나타났다. 세 가지 농약 모두 이차다항회귀곡선식의 적합성은 0.1% 내에서 유의성 차이를 보였다.

Table 3. Regression coefficients of second degree polynomials for the pesticide removals in Mandarin orange peels

Parameter	Estimate		
	Chloropyrifos	Methodathion	EPN
Intercept	28.87660	57.188470	38.045862
X ₁ ¹⁾	0.006570	-0.0101217	-0.093094
X ₂ ²⁾	-0.072472	-0.232444	-0.120370
X ₃ ³⁾	-0.000737	0.001107	0.000440
X ₁ *X ₁	-0.000172	0.000498	0.000714
X ₂ *X ₂	0.000981	0.004153	0.001574
X ₃ *X ₃	0.000000457	-0.000004143	-0.000000512
X ₁ *X ₂	-0.000467	-0.001850	-0.000325
X ₂ *X ₃	-0.000010185	0.000005556	-0.000037500
X ₁ *X ₃	-0.000020741	-0.000017778	-0.00001667

¹⁾ Dose time (min)

²⁾ Dose temp. (°C)

³⁾ H₂O₂ conc. (ppm)

Table 4. Determination of coefficient and probabilities of second degree polynomials for the pesticide removals in Mandarin orange peels

Regression	Chloropyrifos			Methidathion			EPN		
	R ²	F value	Pr > F	R ²	F value	Pr > F	R ²	F value	Pr > F
Linear	0.7875	65.10	<.0001	0.7075	37.63	<.0001	0.5103	13.22	<.0001
Quadratic	0.0260	2.15	0.1113	0.0403	2.15	0.1120	0.0252	0.65	0.5857
Cross product	0.0453	3.75	0.0196	0.0328	1.75	0.1756	0.0143	0.37	0.7741
Total regress	0.8589	23.67	<.0001	0.7807	1.84	<.0001	0.5498	4.75	0.0004

감귤껍질의 농약제거공정의 최적화

조사시간을 고정시킨 다음 조사온도와 H₂O₂ 분사농도가 chloropyrifos, methidathion 및 EPN의 농약제거에 미치는 영향을 반응표면분석법에 의하여 조사한 결과는 Fig. 1-3과 같다. Chloropyrifos 와 methidathion은 조사시간이 길어지

고, 조사온도가 높아지고, H₂O₂ 분사농도가 증가할수록 제거 정도는 커졌다. 농작물 표면의 농약성분을 저감하기 위하여 물 세척을 기본으로 하고 있으나 상업적 농약성분에 포함되어있는 점착제성분 때문에 위해 성분의 감소효과는 높지 않다. 국내외의 연구결과에 의하면 농약성분과 대상

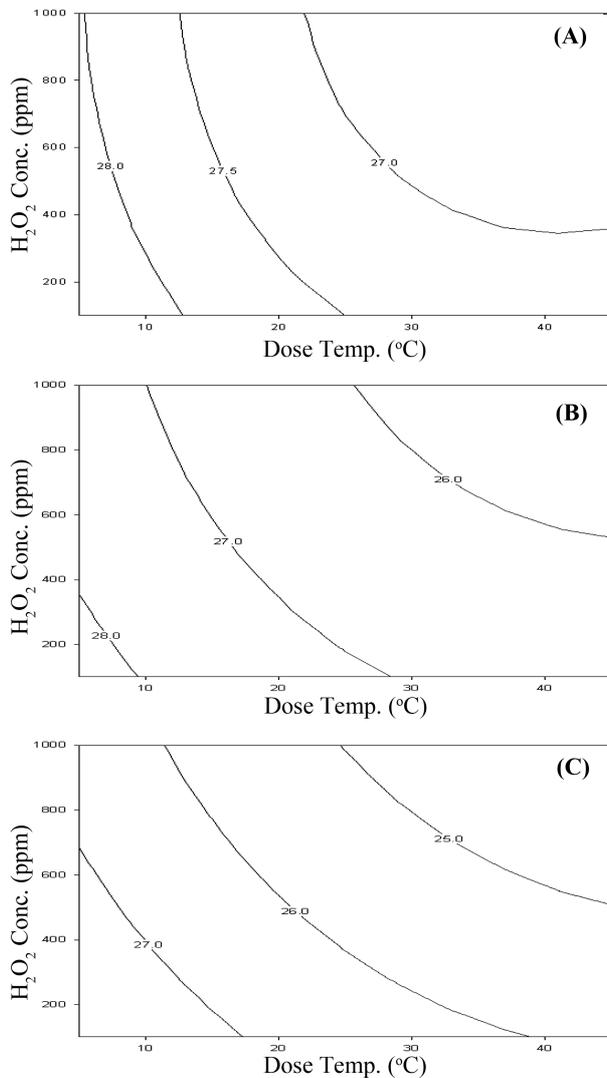


Fig. 1. Chloropyrifos residuals (ppm, dry matter basis) of Mandarin orange peels as related treatment conditions. (Dose time, A: 10 min, B: 35 min, C: 60 min).

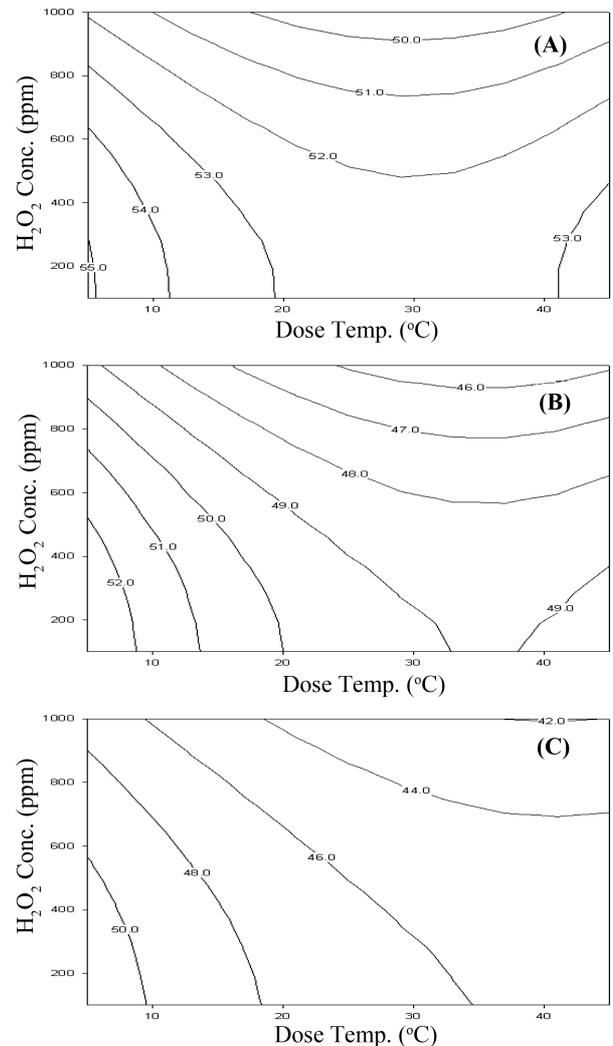


Fig. 2. Methidathion residuals (ppm, dry matter basis) of Mandarin orange peels as related treatment conditions. (Dose time, A: 10 min, B: 35 min, C: 60 min).

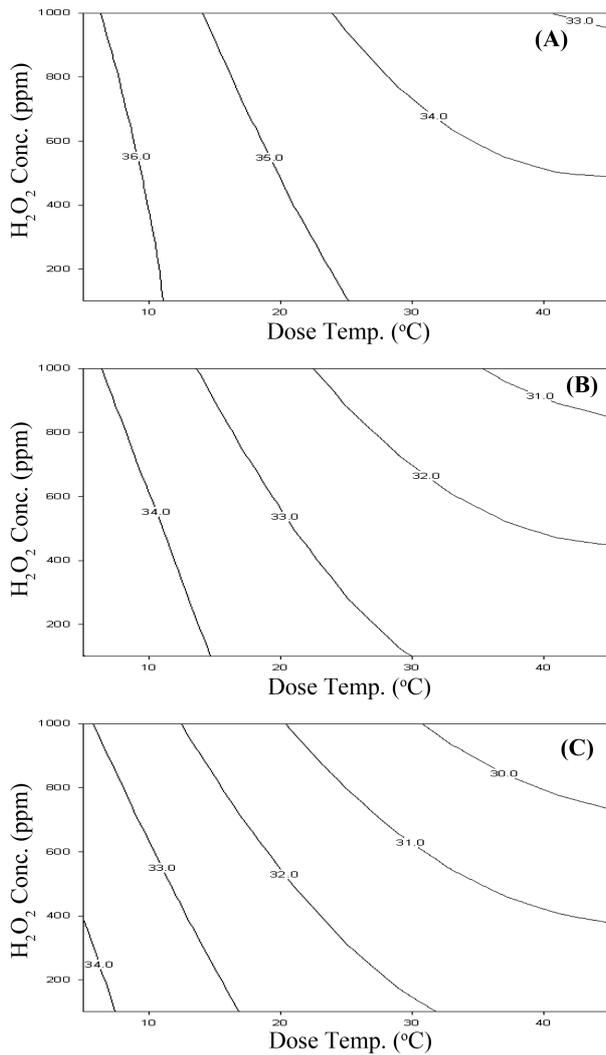


Fig. 3. EPN residuals (ppm, dry matter basis) of Mandarin orange peels as related treatment conditions. (Dose time, A: 10 min, B: 35 min, C: 60 min).

농산물의 종류, 세척방법 등간에 차이가 있지만 일반가정에서의 세척에서 평균 45%의 농약성분이 제거되며, 세척제를 사용하는 경우는 56%, 농산물을 끓이는 경우도 약 51% 제거되는 것으로 보고되었다(Lee, 1999). EPN의 경우는 한번 세척에서 약 27%가 제거된다는 보고가 있다(Jagal et al., 2000). 식품공장에서의 세척방법으로는 전기분해수(이온수), 열수, 초음파 등의 세척법이 사용되고 있으나 농약제거에 있어서 일반가정세척 법에 비하여 커다란 효과는 없다. 본 흥미구역에서의 chloropyrifos와 EPN에 대한 최적점으로는 조사시간 60 분, 조사온도 45°C, H₂O₂ 분사농도 1000 ppm으로 나타났다. 조사 후 chloropyrifos와 EPN의 잔존량은 조사전 대비 각각 46 및 28%로 나타났다. 반면에 methidathion의 경우에는 최적 점으로는 조사시간 60 분, 조사온도 40°C, H₂O₂ 분사농도 1000 ppm으로 나타났으

며 잔존량은 조사전 대비 49% 수준이었다. UV 조사방법은 운영이 간편하고 친환경적인 청정기술로서 새로운 농약 제거방법으로 제시될 수 있다.

요 약

UV-C와 -B type의 lamp를 이용한 혼합 자외선(UV)조사의 조사시간, 조사온도 및 광 촉매제인 H₂O₂의 분사농도변화를 이용하여 감귤껍질에 부착되어있는 농약을 제거하기 위한 공정의 최적화를 이루고자 하였다. Chloropyrifos에 대한 독립변수들의 영향력은 조사온도가 가장 컸으며 그 다음 조사시간, H₂O₂ 분사농도 순 이었다. Methidathion은 조사시간이 가장 컸으며 조사온도, H₂O₂ 분사농도 순으로 나타났다. EPN은 조사온도와 조사시간이 비슷하게 나타났고 H₂O₂ 분사농도가 가장 작았다. UV감귤껍질의 농약 잔존량이 가장 작게 나타난 처리조건으로 chloropyrifos와 EPN에 대한 최적조건으로는 조사시간 60 분, 조사온도 45°C, H₂O₂ 분사농도 1000 ppm으로 나타났다. 반면에 methidathion의 경우에는 최적조건으로는 조사시간 60 분, 조사온도 40°C, H₂O₂ 분사농도 1000 ppm으로 나타났다. 최적공정조건에서 chloropyrifos, methidathion 및 EPN의 잔존량은 조사전의 각각 46, 49 및 28% 수준이었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 2006년도 지역대학우수과 학자지원사업(KRF-2006-521-F00054)에 의하여 수행된 연구결과와 일부로 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

- Cantos E, Espin JC, Tomas BFA. 2002. Post harvest stilbene-enrichment of red and white table grape varieties using UV-C irradiation pulses. *J. Agr. Food Chem.* 50: 6322-6329.
- Giuntini D, Graziani G, Lercari B, Fogliano V, Soldatini GF, Ranieri, A. 2005. Changes in carotenoid and ascorbic acid contents in fruits of different tomato genotypes related to the depletion of UV-B radiation. *J. Agr. Food Chem.* 53: 3174-3181.
- Jagal SA, Han YS, Kim SA. 2000. Organophosphorus pesticides removal effect in rice and Korean cabbages by washing and cooking. *Korean J. Soc. Food Sci.* 16: 410-415.
- Kang HJ, Duk CJ, Kim KJ, Seo JS, Byun MW. 2003. Physical activities of citrus peel extracts by different extraction methods and gamma irradiation. *Korean J. Food Preserv.* 10: 388-393.
- Kim JH, Oh YK, Park BY. 1999. Residue of organophosphorus pesticides in the coastal environment on the Cheju island. *J. Korean Environ. Sci. Soc.* 8: 503-507.
- Kim YK, Koh JS, Huh YH, Ko YH. 1999. Growth-inhibitory effects of citrus oils and synthetic agricultural fungicides on molds isolated from purified citrus fruits. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 42: 356-360.

- Kim YK, Lee MG, Lee SR. 1997. Elimination of fenitrothion residues during dietary fiber and bioflavonoid preparations from mandarin orange peels. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 223-229.
- Kwon YJ, Lee MG, Lee SR. 1997. Removal of phenthoate residues during the preparation of dietary fiber and bioflavonoid from Mandarin peels. *J. Food Hyg. Safety.* 12: 39-46.
- Lee HM, Han JY, Yoon EK, Kim HM, Hwang IG, Choi DM, Lee KB, Won KP, Song IS, Park SE, Shin DC. 2001. Cumulative risk assessment of organophosphorus pesticides in the diet. *J. Food Hyg. Safety.* 16: 21-26.
- Lee MG. 1999. Computation of residue limit of organophosphorus pesticides in functional foods from citrus fruit peels. *Korean J. Environ. Agric.* 18: 349-354.
- Park HO, Oh HS, Yoon S. 2001. The changes of vit. D₂ and vit. B₂ contents according to ultraviolet rays and cooking methods of mushrooms. *Korean J. Dietary Culture* 16: 463-469.
- Park YG, Kim HJ. 2004. Effect of ozone and UV treatment of ground water on the quality of wine. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 255-261.
- SAS. 1993. *SAS/INSIGHT User's Guide*. Version 6. SAS Institute Inc., Cary, USA.
- Song HN, Lee DG, Han SW, Yoon HK, Hwang IK. 2005. Quality changes of salted and semi-dried mackerel fillets by UV treatment during refrigerated storage. *Korean J. Food Cookery Sci.* 21: 662-668.
- Torres CM, Pico Y, Redondo MJ, Manes J. 1996. Matrix solid-phase dispersion procedure for multiresidue analysis in orange. *J. Chromatogr. A* 719: 95-103.
- USEPA. 2003. *Ultraviolet disinfection guidance manual*. EPA/815/D-03/007
- Wanasun dara, P.K.J.P.D., Shahidi F. 1996. Optimization of hexametaphosphate-assisted extraction of flaxseed proteins using reponse surface methodology. *J. Food Sci.* 61:604-607
- Yun HK, Kim YC, Kim KY, Seo TC, Lee JW. 2002. Effect of UV-B irradiation on the growth and antioxidant contents of some leaf vegetables. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 20: SUPPL. 1