



딸기의 세척 및 가공 과정에 따른 농약 잔류량 변화

곽세연¹, 이상협¹, 정혜린¹, 남애지¹, Aniruddha Sarker¹, 김효영², 임채욱², 조현정², 김장억^{1*}

¹경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부 환경생명화학전공, ²국립농산물품질관리원 시험연구소 안전성분석과

Variation of Pesticide Residues in Strawberries by Washing and Boiling Processes

Se-Yeon Kwak¹, Sang-Hyeob Lee¹, Hye-Rin Jeong¹, Ae-Ji Nam¹, Aniruddha Sarker¹, Hyo-Young Kim², Chae-Uk Lim², Hyun-Jeong Cho² and Jang-Eok Kim^{1*} (¹Major in Environment and Life Chemistry, School of Applied Biosciences, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea, ²Safety Analysis Division, Experiment Research Institute, National Agricultural Products Quality Management Service, Kimcheon 39660, Korea)

Received: 16 October 2019/ Revised: 4 November 2019/ Accepted: 8 November 2019

Copyright © 2019 The Korean Society of Environmental Agriculture

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.

ORCID

Se-Yeon Kwak

<https://orcid.org/0000-0002-5372-792X>

Jang-Eok Kim

<https://orcid.org/0000-0003-1412-3939>

Abstract

BACKGROUND: As the demand for strawberries increases, people are paying attention to food safety in strawberry, especially pesticide residues. To remove the pesticides from strawberry, various washing and processing technique in households are additionally required.

METHODS AND RESULTS: Strawberries were washed with water, detergent, alcohol, and ultrasonication and processed to strawberry jam. The mean reduction efficiency according to the washing solvent and method was found to be higher in the order of detergent (42.5%) > alcohol (41.7%) > water (41.3%) > ultrasonication with alcohol (40.2%) > ultrasonication with water (38.6%) > ultrasonication with detergent (36.9%), but there was no significant difference among the treatments. The residue levels of pesticides during processing to jam decreased by 11.9-94.4% for etoxazole, fluopyram, procymidone, spiromesifen, and prochloraz, while the other pesticides were concentrated by boiling, or rather increased by 11.8-40.2%. However, when the residue levels were

converted to residual amounts in consideration of the change in weight after processing, the residual amounts of the tested pesticides were reduced by 59.8-98.4% during processing. The processing factor (PF) were different for each pesticide, but PFs were < 1 for all washing solvents and methods, and 0.06-1.40 when processed into jam.

CONCLUSION: To ensure the consumption of pesticide-free strawberry, the most efficient washing method is to immerse the strawberry in fresh water for few minutes, followed by rinsing them under running water.

Key words: Pesticide residue, Processing Factor, Removal, Strawberry, Washing

서 론

딸기(*Fragaria × ananassa*)의 2018년 국내 재배 면적은 6,062 ha, 생산량은 183,639톤으로 전체 과일 재배 면적의 14.4% 및 생산량의 9.8%를 차지하는 고소득 재배 작물이다 (Kim et al., 2013; KOSIS, 2018). 2017년 국민영양통계에 따르면 1인당 1일 5.54 g의 딸기를 섭취하고 있으며 한 가구당 딸기 구매 금액과 횟수가 증가하는 추세를 보여 국민들의 선호도가 높은 과일이라 할 수 있다. 딸기는 잼, 아이스크림, 젤리, 유제품류 등으로 가공되어 연간 5.8 kg 이상의 딸기 가공품이 소비되고 있다(Lee et al., 2017; KHIDI, 2017; RDA, 2018).

*Corresponding author: Jang-Eok Kim
Phone: +82-53-950-5720; Fax: +82-53-953-7233;
E-mail: jekim@knu.ac.kr

2018년 농촌진흥청의 소비자 패널 자료 중 한 설문조사에 따르면 소비자들이 딸기의 구매를 기피하는 이유로 중복응답을 포함하여 쉽게 짓무르거나 상하기 때문에 저장성이 90.4%로 가장 큰 이유로 꼽혔으며, 다음으로 잔류농약 등에 의한 안전성이 71.9%로 소비량이 증대되는 만큼 불안감을 가지고 있는 것으로 응답하였다(Choi et al., 2019).

이런 소비자들의 불안감 해소와 안전한 딸기를 보급하기 위해 우리나라에서는 딸기에 대해 203종의 농약 및 대사체의 잔류허용기준(MRL, maximum residue limit)을 식품의약품안전처에서 설정하고 있으며, 농촌진흥청에서는 적용 병해충 및 약제의 함량에 따라 605가지의 안전사용기준을 설정하여 관리 및 보호하고 있다(MFDS, 2019; NAS, 2019).

국립농산물관질관리원에서 매년 조사한 농산물 안전관리 추진 실적에 따르면 2013년 3종의 농약이 딸기의 잔류허용기준 이상으로 검출되어 부적합 검출되었으며, 2014년에도 3종의 농약이 MRL 이상으로 부적합 검출되었고 2015년에는 5종의 농약이 검출되어 같은 해 다른 과일류의 검출 빈도와 비교해 볼 때 부적합 빈도가 높은 편에 해당되었다(NAQS, 2013, 2014, 2015). 이러한 이유로 딸기를 섭취하는 데 있어서 잔류농약을 제거하기 위한 세척 및 가공 방법에 소비자들의 관심이 높아지고 있다.

Angioni 등(2004)은 딸기에 잔류하는 3종의 살균제를 대상으로 수돗물 및 세제로 세척을 하였을 때, 수돗물 이용 시 최대 43% 감소하였고 세제를 이용한 경우 잔류량의 감소율은 45-60%로 수돗물 보다 세제를 이용하는 것이 가장 효과적이라고 보고하였다. Hendawi 등(2013)은 딸기를 세척하고 껍, 주스, 시럽 등으로 가공하는 동안 imidacloprid의 잔류량 변화를 조사하였다. 세척만 하였을 때 잔류농약이 16.88-30.55% 감소하였으며, 껍 가공 시 15.58-17.50%, 주스 제조 시 25.00-32.45%, 시럽 제조 시 39.37-50.64% 감소하는 것으로 나타났다. Sarber 등(2016)은 일반적으로 가정에서 딸기를 세척 및 가공하는 방법에 따라 물 세척, 세척 후 주스 제조 및 가열 조리하였을 때 hexythiazox의 잔류량 변화를 살펴본 결과, 딸기 중 hexythiazox는 61.65-90.71%까지 제거되는 것으로 나타나 일상에서의 기본적인 세척 및 가공만으로도 딸기에 잔류하는 농약의 상당량을 제거할 수 있으며 딸기를 가열 조리하면 더 많은 농약이 제거된다고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구는 현재 우리나라에서 수행된 딸기의 농약 안전성 조사에서 검출빈도가 가장 높게 나타난 농약 10종을 선정하여 실제 생활에서 적용하고 있는 세척 용매와 세척 방법을 이용하여 잔류농약의 제거 정도를 밝히고자 하였으며, 또한 껌으로 가공하였을 때의 잔류량 변화도 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

딸기 시료

딸기 시료는 경북 고령군 단산면에 위치한 농장에서 10.5 kg를 구입하여 세척 및 가공 시료로 사용하였다. 이들 중 500 g은 약제를 살포하지 않은 무처리 시료로 이용하였으며, 1.0 kg은

약제를 처리하되 세척 및 가공과정을 거치지 않은 대조구로 이용하였다. 그 외 9 kg의 딸기는 7종류의 세척 및 가공 방법에 따라 각 1.3 kg씩 이용하였다.

농약 및 시약

시험에 사용된 농약 acetamiprid 외 9종의 표준품은 Accu Standard® (New Haven, CT, USA)의 2000 µg/mL로 조제된 표준 용액을 사용하였으며, 농약 제품은 acetamiprid 8% 수화제[(주)경농, 모스피란], fludioxonil 20% 액상수화제[(주)신진타코리아, 사파이어], spiromesifen 20% 액상수화제[(주)팜한농, 지존], flonicamid 10% 입상수화제[(주)팜한농, 세티스], fluopyram 40% 액상수화제[(주)바이엘크롭사이언스, 머큐리], etoxazole 10% 액상수화제[(주)동방아그로, 주움], procymidone 50% 수화제[(주)동방아그로, 스피렉스], prochloraz 25% 수화제[(주)한국삼공, 사천왕], boscalid 49.3% 입상수화제[(주)팜한농, 칸투스], dinotefuran 20% 입상수화제[(주)농협케미컬, 팬텀]를 사용하였다. 세척 시험에 사용된 소주는 시중에 판매되고 있는 30% 담금주[(주)금복주, 참 담금주]를 사용하였으며, 세제는 12% 계면활성제가 함유된 1종 중성세제[CJ LION, 참그린 매실 청정설거지]를 사용하였다. 농약 잔류분석에 사용된 acetonitrile 및 methanol은 Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI, USA)의 HPLC grade로 구입하였다. Formic acid (>95% 순도)는 (주)덕산(Seoul, Korea)에서 구입하였으며, ammonium formate (>99% 순도)는 Sigma Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. 추출 및 정제를 위해 Phenomenex® (Torrance, CA, USA)로부터 구입한 roQ™ QuEChERS extraction packets, EN method (4g MgSO₄, 1g NaCl, 1g NaCitrate, 0.5g disodium citrate sesquihydrate) 및 roQ™ QuEChERS dSPE Kit (150 mg MgSO₄, 25 mg PSA)를 각각 사용하였다. GC-MS/MS 분석 시 검량선 작성용 표준물질에 첨가되는 AP(Analyte protectants)를 조제하기 위해 이용된 sorbitol (>98% 순도), D-(+)-gluconic acid-δ-lactone (>99% 순도), shikimic acid (>99% 순도), 3-Ethoxy-1,2-propanediol (98% 순도)는 Sigma Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다.

농약의 처리

농약사용지침서상의 딸기에 대한 안전사용기준(권장량) 중 살포액 조제 비율에 따라 2 L의 물에 acetamiprid, fludioxonil, spiromesifen, prochloraz 및 dinotefuran는 2000배, fluopyram 및 etoxazole은 4000배, flonicamid는 2985배, boscalid는 1503배, procymidone은 1000배 희석하여 살포액을 조제하고 무처리 시료를 제외한 9 kg의 딸기 시료에 압축분무기를 사용하여 1 L씩 2회에 걸쳐 균일하게 살포하였다. 딸기 시료 전면에 약제가 골고루 부착 및 잔류하도록 하기 위해 1회 살포(1 L) 후 표면이 마르도록 약 30분간 건조한 후, 반대면으로 뒤집어 남은 살포액(1 L)을 전량 살포하여 약액이 완전히 마를 때까지 그늘에서 건조하였다.

약액이 완전히 건조된 딸기 시료 중 일부는 세척 과정을 수행하지 않는 대조구로 농촌진흥청고시 「농약 및 원제의 등록기준」의 작물잔류성 시험의 기준 및 방법(MGL, 2017)에 따라 꼭지를 제거하고 과육을 2등분하여 드라이아이스를 첨가해 균질화 하여 냉동보관 하였으며, 나머지 시료는 세척 및 가공 시료로 이용하였다.

세척 방법

세척 용매(수돗물, 소주, 중성세제)의 종류 및 세척 방법(침지, 초음파 세척)에 따른 농약의 제거 효율을 알아보기 위하여 약제가 처리된 딸기 시료를 1.3 kg씩 취해 총 6가지 방법으로 세척하였다. 세척 방법 중 일반 침지는 2 L의 세척 용매에 시료가 완전히 잠기도록 각각 1분간 침지시킨 후 시료를 건져내 흐르는 수돗물에 30초 동안 1회 가볍게 행구었다. 초음파 세척을 하는 경우 2 L의 세척 용매가 담긴 용기를 물이 든 초음파 세척기에 담근 후, 침지 방법과 동일하게 시료를 완전히 잠기도록 하여 1분간 초음파 세척을 실시하였으며, 30초간 흐르는 수돗물에 행구었다. 세척한 모든 시료는 체에 받아 물기를 제거하였다. 표면이 건조된 세척 시료는 꼭지를 제거하여 2등분한 후 드라이아이스와 함께 균질화 하여 시료로 이용하였다.

가공 방법

가공 방법으로는 잼을 만들기 위하여 약제가 처리된 1.3 kg의 딸기 시료의 꼭지를 제거하여 믹서기로 분쇄하였다. 그 후 설탕의 첨가 없이 서서히 저어가며 끓이다가, 딸기의 수분이 줄어들어 시판되는 딸기잼의 점도를 뿔 때 식혀 시료로 이용하였다.

농약 잔류분석법

딸기 중 잔류농약 분석방법은 식품의약품안전처 고시 제 2016-148호의 농산물 등의 유해물질 분석법(MGL, 2016)에 따라 분석하였다. 균질화된 시료 10 g에 아세트나이트릴을 첨가하여 진탕하고 원심분리관에 anhydrous magnesium sulfate 4.0 g, sodium chloride 1.0 g, sodium citrate 1.0 g, disodium citrate sesquihydrate 0.5 g을 넣고 1분간 강하게 진탕하였다. 진탕한 시료는 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 아세트나이트릴층과 물층을 분리시킨 후 상등액 1 mL 취하여 0.2 µm syringe filter (Whatman, PTFE)로 여과하여 시료추출액으로 이용하였다. 시료추출액은 일정량의 완충용액(포름산 암모늄 100 mM을 함유한 물)과 혼합하여 LC-MS/MS 분석용 시료로 이용하였다. GC-MS/MS 분석의 경우 추출하여 얻은 원심분리 상등액 1 mL를 25 mg PSA, 150 mg magnesium sulfate가 있는 dispersive SPE tube에 넣고 1분간 진탕 후 원심분리(10,000 rpm/min, 2 분)한 다음 0.2 µm syringe filter로 여과하여 시료추출액으로 이용하였다. 이때 농산물 등의 유해물질 분석법(MGL, 2016)에 명시된 조제방법에 따라 조제한 AP(analyte protectants) 혼합용액을 첨가하여 분석용 시료

로 이용하였다.

Acetamiprid, fludioxonil, flonicamid, etoxazole, boscalid, dinotefuran의 정량분석을 위해 LC-MS/MS 분석에 대해 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 및 0.1 mg/kg 농도로, fluopyram, procymidone, spiromesifen, prochloraz의 GC-MS/MS 분석에 대해 0.004, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2 및 0.4 mg/kg 농도로 매질보정 검량선을 작성하여 동시분석 하였다.

가공계수 산출

세척 및 가공에 따른 딸기 중 농약의 잔 변화를 나타내기 위해 가공계수(processing factor, PF)를 식 (1)과 같이 원료 중 농약의 잔류량에 대한 세척 및 가공 식품 중 잔류량의 비율로 산출하였다(Ryu et al., 2017).

$$\text{가공계수 (Processing factor)} = \frac{\text{세척 및 가공 식품 중 농약 잔류량 (mg/kg)}}{\text{원료 중 농약의 잔류량 (mg/kg)}} \quad (1)$$

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

세척 및 가공에 따른 각 시험 농약의 잔류량을 산출하기 위해 무처리 딸기 시료를 이용해 matrix matched calibration을 작성한 결과, 각 검량선의 상관계수(R^2)는 0.998-1.000로 양호한 직선성을 보였다. 딸기 중 각 농약의 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 0.001-0.005 mg/kg이었으며, 0.05 및 0.25 mg/kg 수준으로 회수율 시험을 수행한 결과 acetamiprid (99.7-119.9%), fludioxonil (93.3-96.2%), spiromesifen (98.1-107.0%), flonicamid (90.0-95.0%), fluopyram (83.6-91.2), etoxazole (91.3-96.5%), procymidone (90.0-98.1%), prochloraz (81.2-88.6%), boscalid (70.9-78.7%), dinotefuran (99.2-112.1%)로 잔류농약분석법 기준 70-120%를 만족하는 것으로 나타났다.

세척에 따른 농약의 잔류량 변화

세척 전 딸기 중 초기 잔류량은 acetamiprid 0.156, boscalid 0.999, dinotefuran 0.352, etoxazole 0.071, flonicamid 0.107, fludioxonil 0.324, fluopyram 0.402, procymidone 2.624, spiromesifen 1.716, prochloraz 2.543 mg/kg 이었다. 침지를 통해 세척을 수행한 결과 Table 3과 같이 물로 세척하였을 때 잔류농약이 13.9-65.1% 감소되었으며, 그 중 fluopyram의 잔류량이 0.346 mg/kg으로 나타나 가장 낮은 세척 효율을 보였으며 boscalid가 0.349 mg/kg 잔류하여 가장 높은 세척 효율을 보였다. 중성세제에 침지하여 세척한 경우 9.2-71.9%의 잔류농약이 제거되었으며, fluopyram이 0.365 mg/kg으로 세척 효율이 가장 낮았고 boscalid가 0.281 mg/kg으로 세척 효율이 가장 높게 나타났다. 소주에 침지하여 세척한 경우 fluopyram의 잔류량은 0.352 mg/kg으로 초기 잔류량 대비 12.4% 감소하여 세척 후 잔류량 변화가 가

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS for the pesticide residues in strawberries

LC Condition																						
Model	Shimadzu Nexera UFLC 8045																					
Column	SHISEIDO C18 [150 mm(L) x 3.0 mm(i.d.), 3.0 μm]																					
Column Temp.	40°C																					
Mobile phase	A: H ₂ O with 0.1% formic acid and + 5 mM ammonium formate B: MeOH with 0.1% formic acid and + 5 mM ammonium formate																					
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th colspan="2">Gradient</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>75% A</td> <td>15% B</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>40% A</td> <td>60% B</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>10% A</td> <td>90% B</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>10% A</td> <td>90% B</td> </tr> <tr> <td>18</td> <td>2% A</td> <td>98% B</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>95% A</td> <td>5% B</td> </tr> </tbody> </table>	Time (min)	Gradient		0	75% A	15% B	3	40% A	60% B	12	10% A	90% B	15	10% A	90% B	18	2% A	98% B	20	95% A	5% B
Time (min)	Gradient																					
0	75% A	15% B																				
3	40% A	60% B																				
12	10% A	90% B																				
15	10% A	90% B																				
18	2% A	98% B																				
20	95% A	5% B																				
Injection volume	10 μL																					
Tandem MS Conditions																						
Model	Shimadzu LC/MS 8045																					
Ionization mode	Electrospray ionization (ESI)																					
Nebulizing gas flow	3.0 L/min																					
Drying gas flow	15 L/min																					
CID gas (Ar)	230 kPa																					
DL Temp.	250°C																					
Detector voltage	2 kV																					
MRM Condition																						
Pesticide	Retention time	Ionization type	Precursor ion	Product ion	Q1 Pre bias(V)	Collision Energy(V)	Q3 Pre bias(V)															
Acetamiprid	5.4	+	223.1	126.15	-30	-21	-13															
			223.1	99.05	-30	-38	-19															
Boscalid	9.7	+	343.0	307.2	-23	-20	-22															
			343.0	140.1	-23	-21	-29															
Dinotefuran	4.8	+	203.0	129.1	-22	-13	-21															
			203.0	114.1	-10	-14	-23															
Etoazole	14.8	+	360.0	140.9	-18	-29	-26															
			360.0	113.0	-17	-55	-21															
Flonicamid	4.8	+	230.0	203.05	-15	-15	-22															
			230.0	148.1	-15	-27	-29															
Fludioxonil	9.9	+	265.9	228.9	-29	-15	-24															
			265.9	157.9	-13	-21	-11															

Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS for the pesticide residues in strawberries

GC Condition					
Model	Shimadzu GCMS-TQ8050				
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m)				
Oven Temp.	Rate (°C/min)	Temp. (°C)		Hold (min)	
	-	90		3	
	20	120		0	
	8	300		3	
Injection Temp.	280°C				
Injection Volume	1 μ L (splitless 2.0 min)				
Source Temp.	250°C				
Transfer line Temp.	280°C				
Manifold	40°C				
Ionization	Electron ionization (EI), 0.7 kV				
Flow rate	He at 1.5 mL/min				
MRM Condition					
Pesticide	Retention time	Quantitative ion (m/z)	Collision Energy (V)	Quantitative ion (m/z)	Collision Energy (V)
Fluopyram	17.853	173.00>145.00	15	223.00>196.00	15
Procymidone	18.039	285.00>96.00	15	283.00>255.00	10
Spiromesifen	21.491	272.00>254.00	10	272.00>209.00	15
Prochloraz	24.584	180.00>138.00	10	310.00>70.00	10

장 적었으며, 세척 후 0.384 mg/kg 잔류하여 61.6%의 가장 높은 제거율을 보인 농약은 boscalid였다. 침지 세척 시 세척 용매 별 10종 시험 농약의 평균 제거율은 세척(42.5%) > 소주(41.7%) > 물(41.3%) 순으로 나타났으나 각 세척 용매별 평균 제거율 차이의 유의성을 유의확률(P)을 95% 수준으로 ANOVA 검증을 하였을 때 $p=0.9872$ 로 나타나 세척 용매의 종류와 관계없이 농약의 평균 제거율은 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다.

물에 침지하여 1분간 초음파 세척을 하였을 때, 딸기 중 농약의 잔류량은 0.031-2.022 mg/kg으로 초기 잔류량에 비해 22.4-62.8%의 감소율을 보였으며 초음파 세척을 하지 않은 경우와 같이 boscalid의 제거율이 가장 높게 나타났다. 세제를 세척 용매로 하여 1분간 초음파 세척을 수행하였을 때의 세척율은 18.7-64.5%였으며, boscalid의 잔류량이 0.355 mg/kg으로 가장 많이 제거되었으며 flonicamid가 0.087 mg/kg로 가장 적게 제거된 것으로 나타났다. 소주에 침지하여 초음파 세척했을 때 세척율은 23.1-64.4%로 물 및 세제를 이용하여 초음파 세척하였을 때와 비슷한 세척율을 보였으며, 잔류량의 변화가 가장 큰 농약은 boscalid (0.356 mg/kg)였으며 가장 작은 농약은 fluopyram (0.309 mg/kg)이었다. 초음파 세척기를 이용하여 3가지 세척 용매로 세척한 후 제거율을 조사한 결과 초음파 소주(40.2%) > 초음파 물(38.6%)

> 초음파 세척(36.9%) 순으로 나타났으며 침지세척과 같이 통계 분석 하였을 때 $p=0.8800$ 으로 잔류농약의 제거율은 세척 용매 간 유의한 차이가 없었다. 또한 두 세척 방법(침지, 초음파 세척)간의 잔류농약 제거율 역시 $p=0.9697$ 로 비슷한 것으로 나타났다.

Aguilera 등(2014)은 세척에 의한 잔류농약의 제거율에 옥탄올-물분배계수(K_{ow})와의 상관관계를 보였으나, 농약에 따라 침투성도 관계가 있다고 보고한 바 있으며, Polat과 Tiryaki (2019)는 수도물, 산용액 및 산용액 세척 후 초음파 세척의 방법으로 고추 중 잔류농약 제거 시 비침투성 농약인 chlorpyrifos의 제거율이 침투성 농약인 acetamiprid보다 높게 나타나 비침투성일수록 잔류농약이 쉽게 제거되는 경향이 있다고 보고하였다. 본 연구에서 가장 높은 제거율을 보인 농약 boscalid는 비침투성 농약이며, 가장 낮은 제거율을 보인 fluopyram은 침투성 농약으로 이와 비슷한 결과를 보였으나, 나머지 8종 농약에서 침투성 여부와 잔류농약 제거율간 상관성을 찾아볼 수 없었다.

또한 Shim 등(1984)은 유기인계 농약에 대해 세제 세척 방법이 물 세척 방법보다 2-3배 높은 효율을 보인다고 보고한 바 있다. 또한 Kwon 등(2013)이 수행한 들깨잎 중 잔류농약의 세척 용매 별 경감실험에서 세제를 이용한 경우 5종 중 3종의 시험 농약의 제거율이 크게 나타났다고 보고하였

나 본 실험 결과는 이와 일치하지 않았다. 이는 세척 횟수가 증가함에 따라 잔류농약의 제거율이 높아진다는 Hwang 등 (2013) 및 Yoon 등(1997)의 결과와 같이 본 실험에서 수행한 세척과정의 마지막 단계에서 잔류 세척 용매를 제거하기 위해 30초간 흐르는 수돗물에 행구어 내는 추가적인 세척을 수행하였기 때문으로 사료된다. 따라서 세척을 위한 부가적인 첨가제 없이 물을 받아 일정시간 딸기를 침지 시킨 후 흐르는 물에 세척하는 것만으로도 충분한 세척 효과가 있는 것으로 나타났다.

딸기에 설정된 시험 농약 10종의 MRL을 살펴보았을 때 spiromesifen 및 prochloraz의 8종의 농약은 초기 잔류량이 MRL을 초과하지 않는 수준(0.5-10.0 mg/kg)이었으나, 두 농약의 초기 잔류량은 MRL인 1.0 및 2.0 mg/kg을 각각

초과하는 것으로 나타났다. 세척 후 spiromesifen의 잔류량은 0.969-1.238 mg/kg으로 감소는 하였으나 여전히 MRL 수준을 초과하였으며, prochloraz의 잔류량은 1.322-1.909 mg/kg으로 MRL이하로 감소하기는 하였으나 세척 용매 및 방법에 따라 MRL과 크게 차이 나지 않는 수준으로 잔류하기도 하였다. 안전한 딸기를 섭취하기 위해 물로 세척을 하되 농약 별로 잔류량 및 제거 효율이 다르기 때문에 충분히 제거될 수 있도록 물로 세척을 할 때 세척 횟수나 시간을 늘리는 것이 좋을 것으로 판단된다.

잼 가공에 따른 농약의 잔류량 변화

믹서기에 분쇄한 딸기를 가열하여 잼으로 가공하였을 때, Table 4와 같이 10종의 농약은 딸기에 0.004-1.923 mg/kg

Table 3. Removal efficiency of the pesticide residues in strawberries during washing

Pesticide	Initial Concentration (mg/kg) ^{a)}	Removal efficiency (%)					
		Immersed			Ultrasonicated		
		Water	Detergent	Soju	Water	Detergent	Soju
Acetamiprid	0.156±0.003	38.5	42.9	36.5	35.9	32.1	37.2
Boscalid	0.999±0.026	65.1	71.9	61.6	62.8	64.5	64.4
Dinotefuran	0.352±0.011	46.9	53.4	45.5	47.2	37.2	49.4
Etoxazole	0.071±0.003	63.4	66.2	57.7	56.3	56.3	57.7
Flonicamid	0.107±0.002	40.2	46.7	35.5	35.5	18.7	35.5
Fludioxonil	0.324±0.010	46.9	47.5	50.3	46.9	44.4	56.2
Fluopyram	0.402±0.004	13.9	9.2	12.4	22.4	20.9	23.1
Procymidone	2.624±0.020	25.4	24.7	26.3	22.9	28.6	25.3
Spiromesifen	1.716±0.020	42.9	36.7	43.5	31.0	35.1	27.9
Prochloraz	2.543±0.040	29.5	25.4	48.0	24.9	31.2	25.7

^{a)} Mean of triplication concentration ± Standard deviation

Table 4. Residual amount of tested pesticides in processed strawberry jam calculated with sample weights

Pesticides	Raw agricultural commodity (RAC)			Processed agricultural commodity (PAC)			Removal efficiency (%)
	Initial Concentration (mg/kg) ^{a)}	Weight of Samples (kg)	Residual Amount ^{b)} (mg)	Initial Concentration (mg/kg) ^{a)}	Weight of Samples (kg)	Residual Amount ^{b)} (mg)	
Acetamiprid	0.156	1.291	0.201	0.187	0.370	0.069	65.6
Boscalid	0.999		1.289	1.117		0.414	67.9
Dinotefuran	0.352		0.454	0.396		0.147	67.7
Etoxazole	0.071		0.092	0.004		0.001	98.4
Flonicamid	0.107		0.138	0.150		0.056	59.8
Fludioxonil	0.324		0.418	0.432		0.160	61.7
Fluopyram	0.402		0.519	0.354		0.131	74.7
Procymidone	2.624		3.387	1.923		0.712	79.0
Spiromesifen	1.716		2.215	0.902		0.334	84.9
Prochloraz	2.543		3.282	1.869		0.692	78.9

^{a)} Mean of triplication concentration; ^{b)} Residual amount = Initial concentration × Weight of samples

잔류하는 것으로 나타났으며 잼으로 가공함에 따라 etoxazole, fluopyram, procymidone, spiromesifen 및 prochloraz의 잔류량은 0.004-1.923 mg/kg으로 11.9-94.4% 감소하였다(Fig. 1). 이는 딸기잼의 점도를 위하여 장시간 가열을 하였기 때문에 열에 의한 농약의 분해로 감소된 것으로 판단되었다. 반면 acetamiprid의 경우 0.187 mg/kg, boscalid는 1.117 mg/kg, dinotefuran는 0.396 mg/kg, flonicamid는 0.150 mg/kg 그리고 fludioxonil는 0.432 mg/kg으로 잔류량이 11.8-40.2% 증가하는 것으로 나타났다. Im과 Ji (2016)은 과일류 가공 중 잔류농약 가공계수에 관한 고찰 연구에서 포도 가공 시 K_{ow} 및 증기압은 잔류농약의 제거와 무의미한 낮은 상관관계가 조사되었으며, 토마토 주스, 페이스트 및 푸레를 가공하였을 때 역시 농약의 두 물리화학적 특성은 무의미한 낮은 상관관계가 조사되었다. 마찬가지로 본 연구의 각 시험 농약별 침투성 여부, 증기압, 수용해도 및 K_{ow} 등 물리화학적 특성과 잼 가공에 따른 잔류농약 제거율간 특별한 경향이 나타나지 않았다. Im 등(2007)은 수삼의 홍삼 가공 시 농약의 잔류량이 증가하는 경향을 보였다고 보고하였으며, 구기자를 건조하는 과정에서 etofenprox와 fenitrothion의 잔류량이 최대 0.819 및 1.08 mg/kg 증가하였다는 Noh 등(2018)의 결과를 통해 acetamiprid외 4종 농약의 경우 가열에 의한 분해 보다는 가열에 따른 수분 증발로 농약 성분이 농축되는 효과가 컸기 때문에 이와 같은 현상이 나타난 것으로 사료된다.

본 실험에서 딸기를 잼으로 가공함에 따라 가공 전 꼭지를 제거한 딸기의 생체량은 938.49 g에서 가열에 의한 수분의 증발로 370.37 g으로 약 2.5배 감소하였다. 따라서 수분 함량의 변화를 고려하여 잔류량이 아닌 딸기에 잔류하는 농약의 절대량(mg)을 산출한 결과는 Table 4와 같다. 가공 전 딸기 중 절대량은 0.092-3.387 mg이었으나, 가공한 잼 중 농약의 절대량은 0.001-0.712 mg으로 수분함량을 고려하지 않은 잔

류량의 값으로 산출한 감소율과 달리 절대량의 감소율은 59.8-98.4%로 10종의 농약 모두 상당량 제거되는 것으로 나타나 건조과정 동안 전후 작물 중 수분을 보정한 농약의 절대량은 감소한다는 Park 등(2009)의 결과와 일치하였다.

세척이나 가공 처리를 하지 않은 딸기 중 잔류량이 MRL 수준을 초과하는 두 농약의 경우, 잼 가공을 하고 난 후 그 잔류량은 spiromesifen은 0.902 mg/kg, prochloraz은 1.869 mg/kg로 세척을 하였을 때와 같이 감소는 하지만 MRL과 크게 차이가 나지 않는 것으로 나타났다. 가공 후 잔류량이 증가하는 농약의 경우 MRL보다 현저히 낮게 잔류하는 것으로 나타났으나, 딸기를 잼으로 가공하여 먹을 때에도 가공 전 충분히 세척을 하여 가공을 하는 것이 보다 안전할 것으로 판단된다.

가공계수 산출

딸기 세척 및 가공 후 각 시험 농약별 가공계수는 Fig. 2 및 Table 5에서 보는 바와 같이 acetamiprid의 가공계수는 침지 세척에서 0.47-0.55, 초음파 세척에서 0.51-0.63, 잼 가공 시 1.13였다. Boscalid의 가공계수는 세척 및 가공에 대해 0.28-0.37, 1.12 이었으며, dinotefuran은 0.47-0.63, 1.13, etoxazole은 0.37-0.44, 0.06, flonicamid는 0.53-0.81, 1.40, fludioxonil은 0.44-0.56, 1.33, fluopyram은 0.77-0.91, 0.88, procymidone은 0.71-0.77, 0.73, spiromesifen은 0.56-0.72, 0.53, prochloraz는 0.63-0.75, 0.73으로 산출되었다. 본 실험에서 수행한 세척과정에서 시험 농약의 가공계수는 모두 1 이하로 산출되어 딸기를 세척하는 동안 잔류량이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 그 값이 작을수록 초기 잔류량 대비 제거율이 높음을 의미하기 때문에 Fig. 1에 나타난 바와 같이 딸기 세척 시 boscalid, etoxazole 및 fludioxonil이 비교적 쉽게 제거되는 것으로 나타났다. 잼 가공 시 가공계수가 1을 초과하는 농약의 경우 잔류량이 증가하는 것으로 확인되었다.

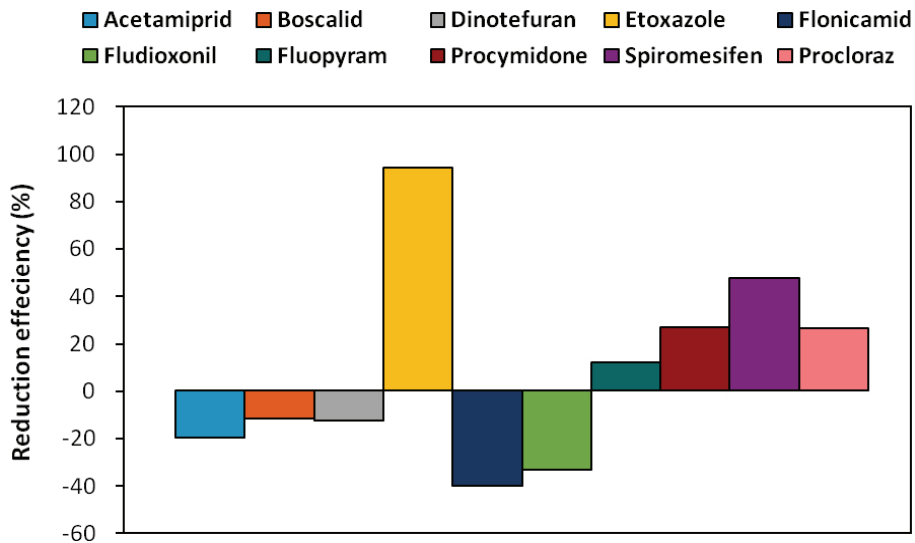


Fig. 1. Reduction efficiency of tested pesticides in strawberry jam by processing.

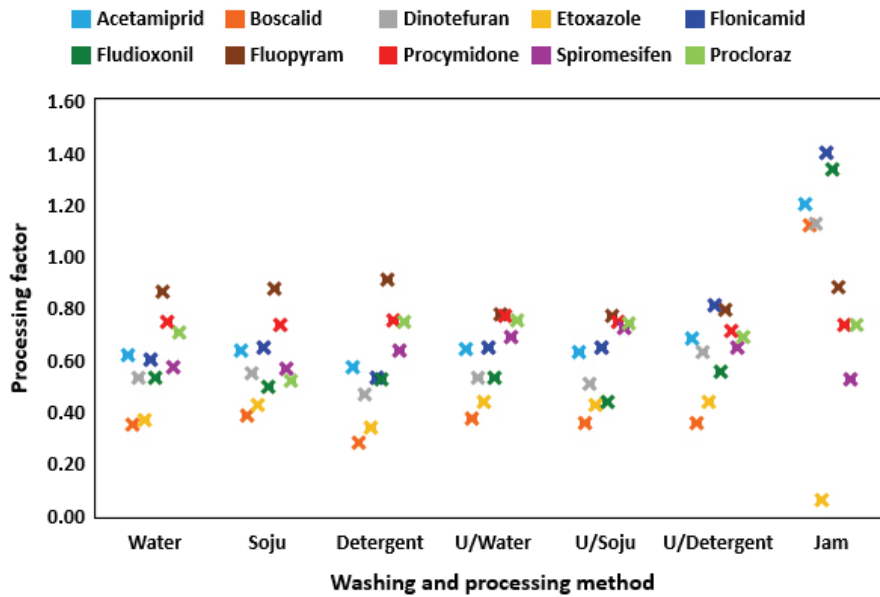


Fig. 2. Processing factors of the pesticide residues in strawberries during washing and processing (U = ultrasonicated).

Table 5. Processing factors (PFs) of tested pesticides in strawberries during washing and processing

Pesticides	Immersed Washing			Ultrasonicated Washing			Processing
	Water	Detergent	Soju	Water	Detergent	Soju	
Acetamiprid	0.62	0.57	0.63	0.64	0.68	0.63	1.20
Boscalid	0.35	0.28	0.38	0.37	0.36	0.36	1.12
Dinotefuran	0.53	0.47	0.55	0.53	0.63	0.51	1.13
Ettoxazole	0.37	0.34	0.42	0.44	0.44	0.42	0.06
Flonicamid	0.60	0.53	0.64	0.64	0.81	0.64	1.40
Fludioxonil	0.53	0.52	0.50	0.53	0.56	0.44	1.33
Fluopyram	0.86	0.91	0.78	0.78	0.79	0.77	0.88
Procymidone	0.75	0.75	0.74	0.77	0.71	0.75	0.73
Spiromesifen	0.57	0.63	0.56	0.69	0.65	0.72	0.53
Prochloraz	0.71	0.75	0.52	0.75	0.69	0.74	0.73

잼 가공을 하는 동안 수분 증발에 의한 수분함량의 변화를 반영하여 산출한 딸기 세척 및 가공 후 각 시험 농약별 가공계수는 Fig. 1 및 Table 5에서 보는 바와 같이 acetamiprid의 가공계수는 침지 세척에서 0.47-0.55, 초음파 세척에서 0.51-0.63, 잼 가공 시 1.13였다. Boscalid의 가공계수는 세척 및 가공에 대해 0.28-0.37, 1.12 이었으며, dinotefuran은 0.47-0.63, 1.13, etoxazole은 0.37-0.44, 0.06, flonicamid는 0.53-0.81, 1.40, fludioxonil은 0.44-0.56, 1.33, fluopyram은 0.77-0.91, 0.88, procymidone은 0.71-0.77, 0.73, spiromesifen은 0.56-0.72, 0.53, prochloraz는 0.63-0.75, 0.73으로 산출되었다. 본 실험에서 수행한 세척과정 중 시험 농약의 가공계수는 모두 1 이하로 산출되어 딸기를 세척하는 동안 잔류량이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 그 값이

작을수록 초기 잔류량 대비 제거율이 높음을 의미하기 때문에 Fig. 2에 나타난 바와 같이 딸기 세척 시 boscalid, etoxazole 및 fludioxonil이 비교적 쉽게 제거되는 것으로 나타났다. 잼 가공 시 가공계수가 1을 초과하는 5종 농약의 경우 잔류량이 증가하는 것으로 확인되었다.

Lozowicka 등(2016a, 2016b)은 딸기를 수돗물, 오존수, 초음파 세척 및 끓인 후 가공계수를 산출한 결과, boscalid의 경우 0.32-0.61, fludioxonil은 0.40-0.48, acetamiprid는 0.33-0.44로 잔류량이 감소하였다고 보고한 바 있다. 또한 Im과 Ji(2016)의 조사에 따르면 딸기의 잼 가공에 대한 가공계수는 0.21-0.665(평균 0.49±0.18)로 가공 시 농축에도 불구하고 농약의 분해가 더 커 잔류량이 감소하였다고 보고하였다. 이들의 연구결과는 대부분 본 연구 결과와 유사한 경향을 보

였으나 일부 농약에 대해 차이를 보였는데, 이는 세척 및 가공에 따른 잔류농약의 제거는 세척 및 가공 시간과 방법, 약제 살포 후 경과일수에 따라 다르게 나타날 수 있다는 Kwon 등(2006), López-Fernández 등(2013)의 연구와 일치한다. 뿐만 아니라 대상 농약의 제형 및 수용해도, 침투성, 끓는점 등의 물리화학적 특성 다양한 요인이 영향을 미칠 수 있다는 Keikotilhaile 등(2010), Kim 등(2016) 및 You 등(2011)의 보고와 일치한다.

요약

안전한 딸기 섭취를 위해 딸기에 acetamiprid의 9종의 농약을 인위적으로 살포하여 건조시킨 후 물, 세제, 소주에 침지 및 초음파 세척하였을 경우와 가열하여 잼으로 가공하였을 때 잔류량 변화 및 가공계수를 산출하였다. 농약이 처리된 딸기를 세척 및 가공하였을 때 물에 침지하여 세척한 경우 13.9-65.1%, 세제에 침지한 경우 9.2-71.9%, 소주에 침지한 경우 12.4-61.6%, 물로 초음파 세척한 경우 22.4-62.8%, 세제로 초음파 세척한 경우 18.7-64.5%, 소주로 초음파 세척한 경우 23.1-64.4% 감소하였다. 딸기 중 잔류농약의 제거율은 농약에 따라서 다르게 나타났으나, 세척 용매 및 방법에 따라 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 물로 세척하는 것이 가장 효율적이며 세척 횟수를 늘리는 것이 보다 효과적인 방법으로 생각되었다. 가공함에 따라 딸기의 생체량이 2.5배 감소하는 것을 반영하여 가공 전과 후의 절대량을 산출한 결과, 10종의 시험 농약 모두 59.8-98.4% 감소하는 경향을 보였다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by a grant from the National Agricultural Products Quality Management Service of Korea in 2017.

References

- Aguilera, A., Valverde, A., Camacho, F., Boulaid, M., & García-Fuentes, L. (2014). Household Processing factors of acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl and pyridaben residues in green beans. *Food Control*, 35(1), 146-152.
- Angioni, A., Schirra, M., Garau, V. L., Melis, M., Tuberoso, C. I. G., & Cabras, P. (2004). Residues of azoxystrobin, fenhexamid and pyrimethanil in strawberry following field treatments and the effect of domestic washing. *Food Additives and Contaminants*, 21(11), 1065-1070.
- Hendawi, M. Y., Romeh, A. A., & Mekky, T. M. (2013). Effect of food processing on residue of imidacloprid in strawberry fruits. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 15, 951-959.
- Hwang, L. H., Kim, A. K., Jung, B. K., Lee, J. K., Shin, J. M., Park, Y. H., Park, H. W., Kim, M. J., Park, K. A., Yun, E. S., & Kim, M. S. (2013). Removal of pesticides during washing and cooking of rice. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 28(1), 31-35.
- Im, M. H., & Ji, Y. J. (2016). A review on processing factors of pesticide residues during fruits processing. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 59(3), 189-201.
- Im, M. H., Kwon, K. I., Park, K. S., Lee, K. J., Chang, M. I., Yun, W. K., Choi, W. J., Yoo, K. S., & Hong, M. K. (2007). Reduction rate of azoxystrobin, fenhexamid and cyprodinil during ginseng processing. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 39(5), 575-579.
- Keikotilhaile, B. M., Spanoghe, P., Steurbaut, W. (2010). Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food and Chemical Toxicology*, 48(1), 1-6.
- Kim, J. S., Kang, E. J., Chang, Y. E., Lee, J. H., Kim, G. C., & Kim, K. M. (2013). Characteristics of strawberry jam containing strawberry puree. *Korean Journal of Food and Cookery Science*, 29(6), 725-731.
- Kim, N. H., Park, K. A., Jung, S. Y., Jo, S. A., Kim, Y. H., Park, H. W., Lee, J. M., Lee, S. M., Yu, I. S., & Jung, K. (2016). Meta-analytic approach to the effect of food processing treatment on pesticide residues in agricultural products. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 20(1), 14-22.
- Kwon, H. Y., Kim, J. B., Lee, H. D., Ihm, Y. B., K, K. S., Kwon, O. K., Choi, D. S., & Choi, J. H. (2006). Reduction of pesticide residues in/on mini-tomato by washing at the different harvest days after pesticide spray. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 10(4), 306-312.
- Kwon, H.Y., Kim, T. K., Hong, S. M., Kim, C. S., Baeck, M. K., Kim, D. H., & Son, K. A. (2013). Removal of pesticide residues in field-sprayed leafy vegetables by different washing method. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 17(4), 237-243.
- Lee, H. S., Hong, S. M., Kwon, H. Y., Kim, D. B., & Moon, B. C. (2017). Comparison of residue patterns between foliar application and drenching in export strawberry. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 60(4), 313-319.
- López-Fernández, O., Rial-Otero, R., & Simal-Gándara, J. (2013). Factors governing the removal of mancozeb

- residues from lettuces with washing solutions. *Food Control*, 34(2), 530-538.
- Lozowicka, B., & Jankowska, M. (2016b). Comparison of the effects of water and thermal processing on pesticide removal in selected fruit and vegetables. *Journal of Elementology*, 21(1), 99-111.
<https://doi.org/10.5601/jelem.2015.20.2.917>.
- Lozowicka, B., Jankowska, M., Hrynko, L., & Kaczynski, P. (2016a). Removal of 16 pesticides from strawberries by washing with tap water and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(1), 51,
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4850-6>.
- Noh, H. H., Lee, J. Y., Park, H. K., Jeong, H. R., Lee, J. W., Jo, S. H., Kwon, H. Y., & Kyung, K. S. (2018). Dissipation and processing factor of etofenprox and fenitrothion residue in Chinese matrimony vine by drying. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37(3), 213-220.
- Park, S. Y., Kang, H. R., Ko, K. Y., Gil, K. H., Im, M. H., & Lee, K. S. (2009). On the processing and reduction factors of several pesticides with welsh onion. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 13(4), 249-255.
- Polat, B., & Tiryaki, O. (2019). Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in *Capsicum annuum* pepper with LC-MS/MS. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*,
DOI: 10.1080/03601234.2019.1660563.
- Ryu, J. S., Lee, S. H., Kwak, S. Y., Kang, J. G., Hong, S. H., Hwang, J. I., & Kim, J. E. (2017). Residue characteristics of hexaconazole and myclobutanil fungicides during processing of Korean cabbage. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 21(4), 525-532.
- Saber, A. N., Malhat, F. M., Badawy, H. M. A., & Barakat, D. A. (2016). Dissipation dynamic, residue distribution and processing factor of hexythiazox in strawberry fruits under open field condition. *Food Chemistry*, 196, 1108-1116.
- Shim, A. R., Choi, E. H., & Lee, S. R. (1984). Removal of malathion residues from fruits and vegetables by washing processes. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 16(4), 418-422.
- Yoon, C. H., Park, W. C., Kim, J. E., & Kim, C. H. (1997). Removal efficiency of pesticide residues on apples by ultrasonic cleaner. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 16(3), 255-258.
- You, Y. H., Lee, Y. S., & Kwon, H. J. (2011). Reduction factor of pesticides with different physicochemical properties under washing and cooking conditions. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 43(5), 537-543.