pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 35, No. 2, pp. 152~161 (2020)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2020.35.2.152

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

총각김치의 제조과정 중 잔류농약(diazinon, diniconazole, dimethomorph)의 제거율 연구

이윤미* · 오문석 · 전종섭 · 이성봉 · 김한택 · 강향리 · 이효경 · 손지희 · 이병훈 · 이필석 · 김지원 · 최옥경
경기도보건환경연구원 수원농수산물검사소

A Study on Removal of Pesticide Residues (Diazinon, Diniconazole, Dimethomorph) during Making and Fermentation of Chonggak Kimchi

Yun-Mi Lee*, Moon-Seog Oh, Jong-sup Jeon, Seong-Bong Lee, Han-Taek Kim, Hyang-Ri Kang, Hyo-Kyung Lee, Ji-Hee Son, Byoung-Hoon Lee, Pil-Seok Lee, Ji-Won Kim, Ok-Kyung Choi
Suwon Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea

(Received January 15, 2020/Revised February 24, 2020/Accepted Aprile 3, 2020)

ABSTRACT - This study determined the removal ofrates for three types of pesticides which were spiked from Chonggak radish during the preparation of chonggak kimchi. When Chonggak radish (leaves) were brined with 10% salt solution and rinsed with water, the removal rate of the three pesticides was 43.8%, 41.9% and 89.8% for diazinon, diniconazole and dimethomorph, respectively. When Chonggak kimchi (leaves) were prepared and fermented for 4 weeks at 4°C, the removal rate of the three pesticides was 82.4%, 77.2% and 98.9% for diazinon, diniconazole and dimethomorph, respectively. Pesticide residues in chonggak radish (roots) were removed by up to 54.7-85.1% of initial concentration through brining and washing. During the fermentation of chonggak kimchi (roots) for 4 weeks at 4°C, the amount of pesticide residues was decreased by 94.0%, 91.8% and 90.0% of initial concentration for diazinon, diniconazole and dimethomorph, respectively. The highest relative removal rate by percentage for the three pesticides asreached 66.5% by salting chonggak radish (leaves). On the other hand, the highest relative removal rate by percentage of pesticides was shown during fermentation, reaching 51.8% and 55.8% for diazinon and diniconazole, respectively, in Chonggak kimchi (roots). As a result of examining the differences ofbetween the three pesticide removal rates rates according to temperature while fermentedduring fermentation of Chonggak kimchi with three pesticides for 4 weeks at 0°C and 4°C, diazinon pesticide removal was has a high pesticide removal rate of 2.7-10.8% from fermented Chonggak kimchi (roots) at 4°C compared to 0°C. In the other pesticides, the difference in removal rate of the pesticideresidual pesticides residues by aging temperature was found to be insignificant.

Key words : Chonggak radish, Chonggak kimchi, Diazinon, Diniconazole, Dimethomorph

총각김치는 총각무를 주원료로 하는 전통발효식품으로 단단하면서도 아삭아삭한 독특한 맛 때문에 예로부터 많이 먹어온 김치 중의 하나이다[1]. 총각김치는 배추김치, 깍두기, 열무김치 다음으로 섭취량이 높은[2] 김치로 모든 연령층에서 선호하며[3,4] 상업적으로는 공장 김치 생산량의 20% 정도를 차지하고 있다[5]. 그러나 김치의 주원료인 배추와 총각무 등은 가열조리 하지 않는 생식하는 식품으로서 위생학적 관리가 매우 중요하다. 특히 생산 과정에서 병해충의 방제를 위해 사용되고 있는 농약은 김치에 대한 잔류 가능성 때문에 특별한 관리가 필요할 것으로 생각된다. 일반적으로 농산물에 잔류하는 농약은 시간의 경과, 수세, 가공과정을 거치면서 많은 양이 제거되는 것으로 알려져 있다[6,7]. 국내에서는 잔류성이 강한 농약의 사용을 금지하고 있어 잔류허용기준을 초과할 가능성이 매우 낮다고 볼 수 있으나 안전사용기준을 준수하지 않는다거나 수확기가 임박하여 농약을 사용한다면 잔류허용치 이상의 농약이 농산물 중에 남아 식품안전성에 문제를 일으킬 수 있다[8,9].

*Correspondence to: Yun-Mi Lee, Suwon Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon 16561, Korea
Tel: +82-31-290-6615, Fax: +82-31-236-9521
E-mail: laugh8668@gg.go.kr

실제로 2018년 국립농산물품질관리원에서 농산물의 안전성 수준을 평가하기 위해 실시한 국가잔류실태조사에서 전국에 유통 중인 총각무 629건을 조사한 결과 38.6%인 243건이 잔류농약 허용기준치를 초과하여 부적합이 발생하였다[10].

농산물 또는 식품 중에 잔류하는 농약의 모니터링과 식품을 통한 농약의 섭취량에 관한 조사가 정부의 검사기관 및 기타 연구기관 등에 의해 수행되고 있지만 수세 및 조리과정을 거친 농산물의 잔류농약 평가도 위해성 평가의 실질적인 자료가 된다는 측면에서 매우 중요하다[11].

그동안 배추김치의 제조 및 숙성과정에서의 잔류농약의 제거에 관한 연구 결과가 여러 연구자에 의해 보고되었다[11-13]. 농산물의 안전한 섭취를 위해 여러가지 처리 단계에서 농산물에 잔류 되어 있는 농약의 경시농도변화를 정확히 평가하는 것은 농산물의 안전성을 위하여 필요한 것으로 인식되고 있다. 이에 따라 최근 Hwang 등[12]이 배추김치와 깻잎지의 제조과정에 따른 잔류농약 제거효과를 연구하였고, Jung 등[13]은 배추김치의 담금 및 숙성과정 중 bifenthrin과 metalaxyl 농약의 제거 효과를 연구하는 등 김치의 안정성 확보를 위해 노력하고 있으나 아직까지 다양한 종류의 농약이나 농산물에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 따라서 부적합이 다수 발생하였던 총각무를 대상으로 총각무가 가장 많이 소비되고 있는 형태인 총각김치를 제조하여 제조과정인 절임, 세척, 숙성과정 등에서 잔류농약이 얼마나 제거되는지를 조사하는 것은 안전한 김치 생산을 위한 중요한 기초자료가 될 것으로 생각된다.

이에 본 연구에서는 2015년부터 2017년까지 경기도농산물잔류농약 통계연보를 참고하여[14-16] 무(뿌리)등 근채류와 열무 등 엽채류에 대한 잔류농약 모니터링 결과, 가장 많이 검출된 것으로 조사된 diazinon, diniconazole 및 dimethomorph 3가지 농약을 총각무에 인위적으로 첨가한 후 이들 농약이 총각김치 제조과정에서 제거되는 정도를 조사하였다. 또한 가정 및 업소에서 일반적으로 사용되고 있는 냉장고(4-5°C)와, 김치냉장고(-1.8-0°C)에 보관하면서 김치의 숙성 정도를 pH로 측정하였고, 숙성과정 중 잔류농약의 변화에 대해 분석하였다.

Materials and Methods

실험재료

본 연구에서는 3반복 실험을 위하여 생산자가 각기 다른 국내산 알타리무를 2019년 5월 수원시 권선구 및 장안구 소재 대형마트에서 구입하였고, 총각김치의 재료인 소금, 전문점용 겉절이 양념은 수원시 권선구 소재 마트에서 구입하였다. 예비실험을 통해 농약이 검출되지 않은 것으로 확인된 재료를 실험에 사용하였다.

농약 표준품표준물질 및 시약

실험에 사용되는 농약으로 다이아톤(Diazinon 34%, 성보화학, Seoul, Korea)은 유제를, 빈나리(Diniconazole 5%, 동방아그로, Seoul, Korea) 및 포룸(Dimethomorph 25%, 동방아그로, Seoul, Korea)은 수화제를 농약 판매상으로부터 구입하여 사용하였다. 농약표준품은 모두 ㈜케미다스(Kemidas, Suwon, Korea)의 stock solution 1,000 mg/L 제품을 사용하였으며, 본 연구에 사용된 시약으로 acetonitrile (ACN, Honeywell-Burdick & Jackson, Muskegon, MI, USA), dichloromethane (Honeywell-Burdick & Jackson), acetone (Wako, Osaka, Japan), hexane (Wako), methanol (Wako), sodium chloride (Junsei Chemical Co., Ltd., Kyoto, Japan), anhydrous sodium sulfate (Junsei Chemical Co., Ltd.) 및 전기저항이 18.2 MΩ인 3차 증류수(FR/Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA)를 사용하였다. 시료의 정제과정에서는 solid phase extraction (SPE)는 florisil cartridge (1 g, 6 mL, Agilent, Santa Clara, CA, USA), amino-propyl cartridge (1 g, 6 mL, Agilent)를 사용하였다. Liquid chromatography (LC) 이동상은 0.2 μm nylon membrane filter (Whatman, Maidstone, UK)로 여과 후 탈기하여 사용하였다.

총각무의 농약처리

총각무에 농약을 처리하기 위하여 먼저, 농약사용지침서에 제시된 권장농도인 diazinon 425 mg/L, diniconazole 50 mg/L, dimethomorph 250 mg/L의 농도로 증류수에 희석하여 농약 희석액을 조제하였다[17].

총각무는 농약이 검출되지 않은 것으로 사용하였으며, 총각무를 다듬어, 농약 희석액에 20초간 침지한 후 채반에 건져서 2시간 동안 풍건 시키는 과정을 통해 농약을 처리하였다. 총각김치 준비 및 숙성 과정 중 농약의 처리 및 분석 순서는 Fig. 1에 나타내었다.

총각김치의 제조

농약이 처리된 총각무를 10% 농도의 염수로 총각무 잎은 1시간, 총각무 뿌리는 2시간 절인 후 깨끗한 물로 1회 세척하고 채반에서 2시간 동안 탈수 후 김치 제조에 사용하였다. 총각무를 양념으로 버무린 후 24시간 상온에서 숙성 후 0°C, 4°C에 각각 4주간 저장하면서 일주일 간격으로 시료를 채취하여 농약 잔류량과 pH를 분석하였다. 또한 농약 처리한 총각무를 대조구로 하여 총각김치와 동일한 조건에 보관하면서 숙성 기간에 총각무에 잔류된 농약들의 경시 변화를 확인하였다.

분석방법

잔류농약 분석은 총각무의 잎과 뿌리를 대상으로 진행하였다. 잔류농약분석을 위한 전처리는 식품공전의 다종농약 다성분 분석법 제2법(7.1.2.2)[18]에 따라 실시하였다.

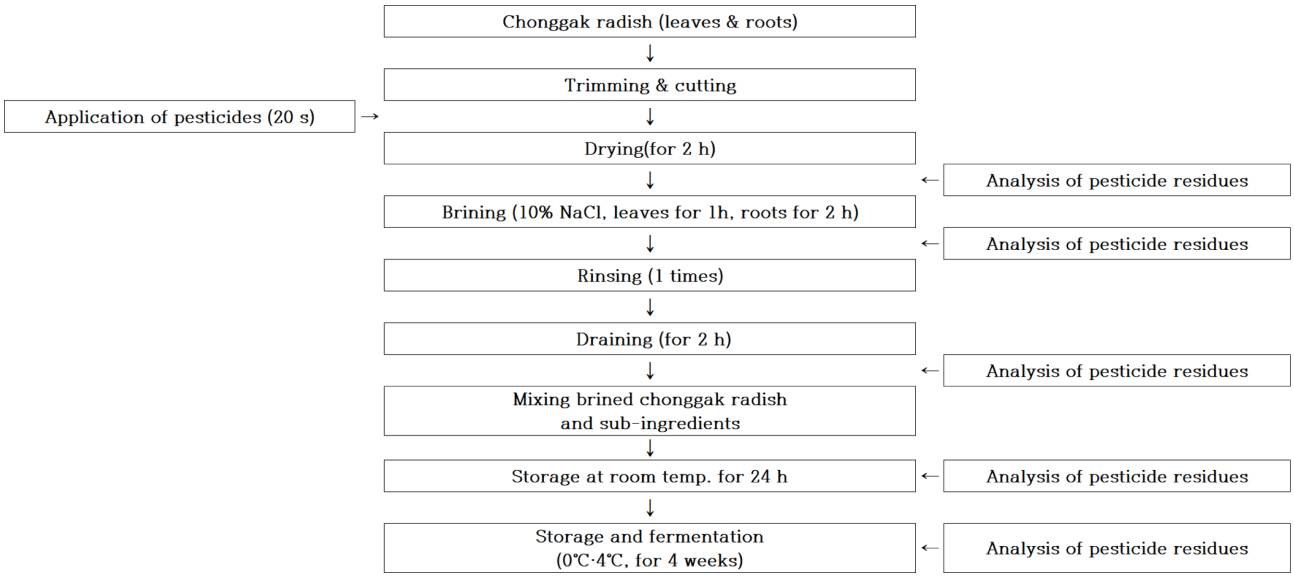

Fig. 1. Flow diagram of preparation and fermentation of Chonggak kimchi.

검체 약 1 kg을 분쇄기(FR/Blixer 5 Plus, Robot-coupe U.S.A., Inc., Ridgeland, MS, USA)로 분쇄하여 50 g을 정밀히 담아 ACN 100 mL를 가하여 4,000 rpm에서 2분간 균질화(US/MACRO-ES, Omni International, Kennesaw, GA, USA)하였다. 균질액을 감압 여과 후 여액을 sodium chloride 15 g이 들어 있는 500 mL 분액깔때기에 옮기고 세게 흔든 후 정치하여 층 분리하였다. ACN층을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 ACN을 첨가하여 100 mL로 정용하였다. 이를 Gas chromatograph (GC) 분석용 및 LC 분석용으로 각각 20 mL 취하여 40°C 이하 수욕 상에서 질소 농축하였다.

정제과정은 Gas chromatography (GC)와 LC방법에 따라 처리하였다.

GC 분석을 위해 미리 florisil cartridge를 hexane 5 mL와 20% acetone/hexane 5 mL로 활성화한 후 질소 농축한 시료를 20% acetone/hexane 4 mL에 녹여 cartridge 상단에 넣고 용출액을 시험관에 받았다. 다시 20% acetone/hexane 5 mL로 용출하여 동일 시험관에 받아 40°C 이하 수욕 상에서 2차 질소 농축하였다. 잔류물은 20% acetone/hexane 4 mL로 녹인 후 0.2 μm polytetrafluoroethylene filter (PTFE, Whatman)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

LC 분석은 dichloromethane 5 mL로 amino-propyl cartridge를 미리 활성화한 후 위의 질소 농축한 시료를 1% methanol/dichloromethane 4 mL로 녹여 cartridge 상단에 넣고 용출시켜 시험관에 받았다. 다시 1% methanol/dichloromethane 7 mL로 용출하여 동일 시험관에 받아 40°C 이하 수욕 상에서 2차 질소 농축하였다. 건고된 잔류물은 methanol 4 mL로 녹인 후 0.2 μm PTFE filter로 여과하여 LC분석에 사용하였다.

기기 분석 조건

검체의 잔류농약은 Gas chromatography (GC, 7890A, Agilent, Santa Clara, CA, USA)와 Ultrahigh-pressure liquid chromatography (UPLC, Acquity, Waters, Milford, MA, USA)로 분석하였다. GC-electron capture detector (ECD)로 유기염소계 잔류농약 diniconazole 분석에, GC-nitrogen phosphorus detector (NPD)로 유기인계 잔류농약 diazinon 분석에 사용하였고, column은 DB-5 column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm, Agilent)를 사용하였다.

Table 1. Analysis conditions of gas chromatography

Instrument	GC-ECD			GC-NPD		
Column	DB-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)			DB-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)		
Inlet temp.	split ratio (1:2), 270°C 1.0 μL injection			splitless, 250°C 1.0 μL injection		
Oven temperature (Temp.)	Time (min)	Temp. (°C)	Hold (min)	Time (min)	Temp. (°C)	Hold (min)
	initial	160	1	initial	130	1
	4.7	240	4	8	180	1
				4	210	3
	13	280	20	10	300	8
Detector temp.	300°C			310°C		
Carrier gas flow	N_2 1.0 mL/min			N_2 1.0 mL/min		

Table 2. Analysis conditions of liquid chromatography

Instrument	LC-PDA		
Mobile phase	A: 15% ACN, B: 100% ACN		
Injection volume	0.4 mL/min 3.0 μL		
Column	BEH C_{18} (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm)		
Gradient condition	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	85	15
	1	80	20
	2	75	25
	4	60	40
	6	55	45
	8	50	50
	10	40	60
	11	10	90
	13	10	90
	13.1	85	15
	15	85	15
Detector& wavelength (λ)	Photodiode array detector Absorption (λ): 254 nm		

HPLC-Photodiode array detector (PDA)로 dimethomorph를 분석하였고, column은 BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm, Waters)를 사용하였다. 각 기기의 분석 조건은 Table 1, 2와 같다. Diazinon의 GC-NPD 분석 결과 크로마토그램은 Fig. 2와 같다.

유효성 검증

유효성 검증은 식품공전 잔류농약분석법 실무해설서[19]에 따라 실험하였다. 농약성분의 회수율은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 표준물질을 정량한계와 정량한계의 10배, 정량한계의 100배 수준에서 각각 3반복 처리하여 측정하였다. 회수율은 식품공전 잔류농약분석법 실무해설서[19] 내의 Codex에서 제시하는 기준을 따랐다.

검량선의 직선성은 coefficient of determination (R^2)으로 확인하였고, 검출한계(Limit of detection, LOD) 및 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 국제의약품규제조화위원회(International council for harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use, ICH)에서 제시한 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.[20]

$$LOD = 3.3\ \delta/S$$

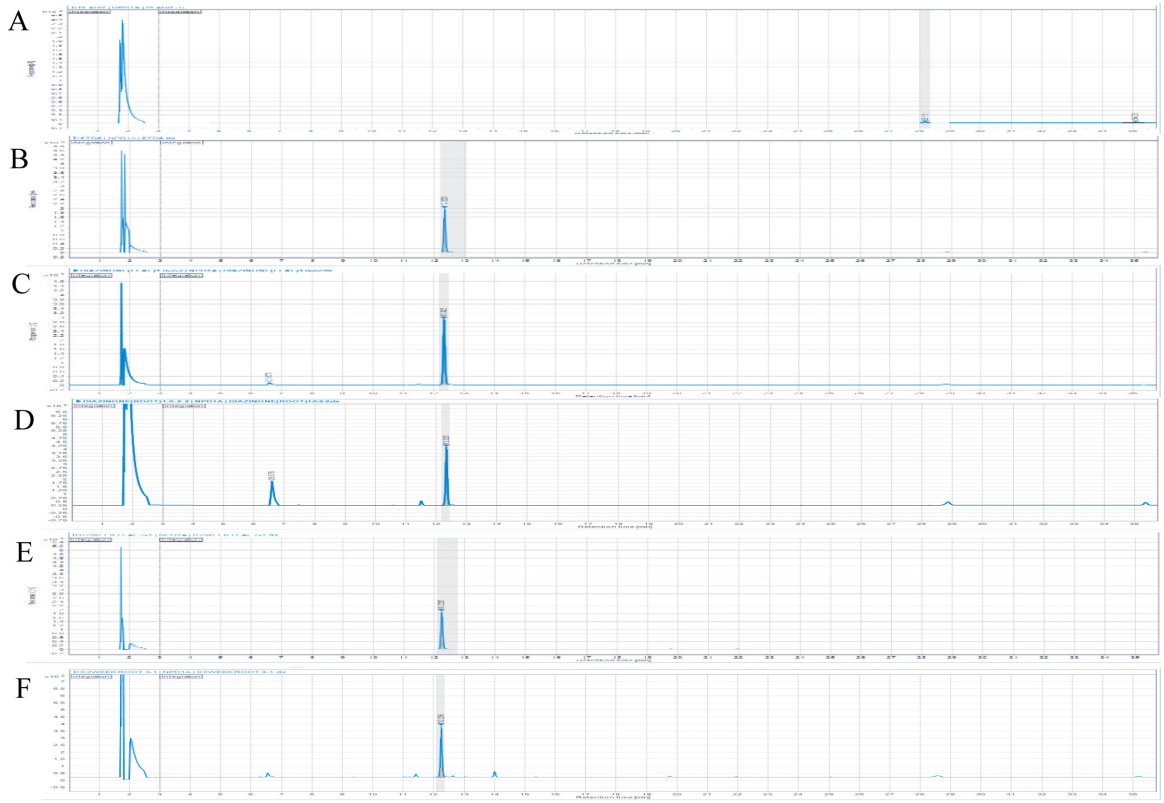

Fig. 2. GC-NPD chromatograms of diazinon. A: blank, B: diazinon standard (concentration 0.5 mg/kg), C: Diazinon spiked leaves (concentration 1.0 mg/kg), D: Diazinon spiked roots (concentration 1.0 mg/kg), E: Fermented leaves at 0°C for 2 weeks after spiking diazinon, F: Fermented roots at 0°C for 2 weeks after spiking diazinon.

$LOQ = 10\ \delta/S$

δ = The standard deviation of the response
S = The slope of the calibration curve

pH 측정

pH측정은 총각김치 시료 100 g을 분쇄하여 감압 여과 후 여액만을 20 mL취하여 실온에서 pH meter (Orion Star A111 pH Benchtop Meter Kit, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하였다.[21]

통계분석

자료의 통계분석은 숙성조건 간 감소율의 유의적인 차이를 확인하기 위하여 Paired *t*-test (Microsoft Excel 2013 software)를 사용하였다. $P<0.05$수준에서 유의적인 차이가 있다고 판단하였다.

Results

분석법 검증

분석법의 유효성 검증 실험 결과는 Table 3, 4와 같다. Diazinon의 회수율은 각각의 농도에서 73.9-119.0%였고 diniconazole의 회수율은 70.7-106.3%이었으며 dimethomorph는 71.5-97.9%이었다. 본 실험방법은 Codex에서 제시하는 잔류농약 시험법 검증에 대한 허용범위[19]를 모두 충족하여 정확성 및 재현성이 적합함을 확인할 수 있었다. LOD는 diazinon과 diniconazole 및 dimethomorph 각각 0.003 mg/kg, 0.007 mg/kg, 0.016 mg/kg이며, LOQ는 diazinon과 diniconazole 및 dimethomorph 각각 0.010 mg/kg, 0.022 mg/kg, 0.047 mg/kg으로 나타났다. 국내 분석법의 검출한계는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하를 만족하면서 동시에 잔류허용기준의 1/2~1/10까지 검출하도록 규정하고 있어[19] 본 실험방법은 연구수행에 적합한 것으로 판단되었다. 검량선의 직선성은 0.996~1.000으로 나타나 양호하였다.

pH 변화

총각김치의 pH 변화는 김치숙성 정도를 파악하기 위한 이화학적 지표로서 사용되었다. 총각김치의 양념첨가 직후의 pH는 5.5이였으며 0°C에서 저장한 총각김치의 pH는 3주간 큰 변화가 없다가 4주째 4.8로 낮아졌다. 4°C에서 저장한 총각김치의 pH는 숙성 1주일째 4.9으로 낮아진 후 4주째까지 점차적으로 낮아져 4주일 째 4.3까지 떨어졌다. 잘 숙성된 김치의 pH는 4.3±0.1로 알려져 있는데[13] 4°C 저장한 총각김치는 정상적으로 발효되었다고 볼 수 있겠다.

총각김치(잎) 제조과정 중 농약의 제거

총각김치(잎) 제조과정에 따른 농약의 제거 정도는 Table 5와 같다. 농약 처리 후 잎 중 잔류농약의 농도는 diazinon

Table 3. Validation parameters of linearity, LOD, LOQ of pesticides detected

Pesticides	Range of linearity (mg/kg)	Coefficient of determination (R^2)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Diazinon	0.0125~5.0150	0.996	0.003	0.010
Diniconazole	0.0125~5.0150	1.000	0.007	0.022
Dimethomorph	0.0251~5.0260	1.000	0.016	0.047

[1] LOD: Limit of detection.
[2] LOQ: Limit of quantitation.

Table 4. Validation parameter of recovery of pesticides detected

Pesticides	Samples	Recovery±RSD*(%)		
Diazinon	concentration (mg/kg)	0.01	0.10	1.00
	leaves	96.7±14.05	119.0±13.03	77.4±0.40
	roots	84.3±25.44	90.3±5.55	73.9±9.28
Diniconazole	concentration (mg/kg)	0.02	0.20	2.00
	leaves	106.3±2.12	70.74±1.24	101.8±7.63
	roots	77.7±15.46	83.9±7.74	86.6±0.89
Dimethomorph	concentration (mg/kg)	0.05	0.50	5.00
	leaves	97.9±2.17	73.7±0.82	74.6±0.78
	roots	74.2±3.81	71.5±1.03	90.2±0.80

* RSD: Relative standard deviation.

Table 5. Levels of pesticide residues during preparation and fermentation of Chonggak kimchi (leaves) (n=3)

Procedure	Residual amount (mg/kg)		
	Diazinon	Diniconazole	Dimethomorph
Initial	0.00±0.00[1)]	0.00±0.00	0.00±0.00
Application	18.31±0.57	4.46±0.62	128.33±13.01
AB[3)]	11.39±0.83 (37.8)[2)]	3.10±0.34 (30.4)	16.82±1.79 (86.9)
ABR[4)]	10.30±0.25 (43.8)	2.59±0.21 (41.9)	13.15±1.20 (89.8)
ABRS[5)]	3.57±0.12 (80.5)	1.30±0.09 (71.0)	3.11±0.23 (97.6)
ABRSF1[6)]	3.33±0.05 (81.8)	1.24±0.02 (72.3)	2.80±0.02 (97.8)
ABRSF4[7)]	3.23±0.24 (82.4)	1.02±0.06 (77.1)	1.39±0.23 (98.9)

[1)] Values are mean±SD.
[2)] Removal rates (%).
[3)] Application (applying pesticides to Chonggak radish) and brining.
[4)] Application, brining and rinsing.
[5)] Application, brining, rinsing, seasoning.
[6)] Application, brining, rinsing, seasoning and fermentation at 4°C for 1 week.
[7)] Application, brining, rinsing, seasoning and fermentation at 4°C for 4 weeks.

과 diniconazole의 경우 각각 18.31 mg/kg, 4.46 mg/kg이었으며, dimethomorph는 128.33 mg/kg이었다.

농약 처리한 총각무 잎을 소금물에 1시간 절이고 물로 세척한 후에 잔류농약의 농도는 diazinon 10.30 mg/kg, diniconazole 2.59 mg/kg, dimethomorph 13.15 mg/kg로 초기 잔류량 대비 diazinon과 diniconazole은 각각 43.8%, 41.9% 그리고 dimethomorph의 경우 89.8%가 제거되는 것으로 확인되었다. 농산물 중에 잔류하는 농약은 물로 세척하는 과정을 통해 어느 정도 제거될 수 있음이 많은 연구를 통해 밝혀져 왔으며[23-25], Jung 등[13]은 bifenthrin과 metalaxyl을 대상으로 배추김치를 제조하는 과정 중 절임 후 세척을 함께 실시하면 배추 잔류 농약 중 73.4-99.7%가 제거된다고 보고하였으며, Hwang 등[12]은 diazinon 등을 대상으로 한 세척실험에서 배추의 절임 후 세척 제거율이 69.9%까지 제거될 수 있다고 보고하였다. 이는 대상 시료와 농약에 따라 다양한 결과가 나타나는데, 배추의 경우 절이는 과정에서 배추 속 수분이 삼투압에 의해 빠져나가면서 잔류농약 상당부분이 제거되기 때문에 총각무 잎보다 더 많은 농약이 제거되었다고 사료된다. 또한, 농약의 종류와 농도, 절임 시간 및 세척 시 사용되는 물의 양과 세척 횟수에 따라 농약제거율의 차이가 많이 있다고 보고하고 있다[11]. 그러나 절임과 세척과정을 통해서 상당량의 잔류농약이 제거된다는 사실은 여러 연구결과에서 공통적으로 나타나고 있으며 본 연구에서도 총각무 잎 중 잔류농약의 상당량이 절임과 세척 과정에서 물리적으로 제거 될 수 있다는 사실을 확인하였다.

양념이 첨가된 후 잔류농약의 농도는 diazinon 3.57 mg/kg, diniconazole 1.30 mg/kg, dimethomorph 3.11 mg/kg로 diazinon, diniconazole의 경우 초기 잔류량 대비 80.5%, 71.0%가 제거되었으며, dimethomorph의 경우 97.6%까지 제거되었다.

총각김치 제조 후 4°C 냉장고에서 숙성시키면서 잔류농약의 농도를 조사한 결과 diazinon의 경우 1주와 4주 후에 각각 3.33 mg/kg, 3.23 mg/kg로 초기 잔류량 대비 81.8%,

Table 6. Levels of pesticide residues during fermentation of Chonggak kimchi control (leaves) (n=3)

Procedure	Residual amount (mg/kg)		
	Diazinon	Diniconazole	Dimethomorph
Application	12.96±0.19[1)]	13.22±0.50	82.20±2.17
1 week	11.85±0.09 (8.6)[2)]	12.20±0.07 (7.7)	76.17±0.11 (7.3)
2 weeks	10.54±0.22 (18.7)	7.60±0.05 (42.5)	79.37±0.48 (3.4)
3 weeks	7.98±0.19 (38.5)	7.77±0.06 (41.2)	65.63±0.15 (20.2)
4 weeks	8.57±0.07 (33.9)	7.26±0.11 (45.0)	67.81±0.23 (17.5)

[1)] Values are mean±SD.
[2)] Removal rates (%).

82.4%까지 제거되었고, diniconazole의 경우 1주와 4주 후에 각각 1.24 mg/kg, 1.02 mg/kg로 초기 잔류량 대비 72.3%, 77.1%까지 제거되었으며, dimethomorph는 1주와 4주 후에 각각 2.80 mg/kg, 1.39 mg/kg로 초기 잔류량 대비 97.8%, 98.9%까지 제거되었다.

농약 처리한 총각무를 대조구로 하여 총각김치와 동일한 조건에 보관하면서 숙성기간 중에 총각무에 잔류된 농약들의 경시변화는 Table 6과 같다를 조사하였다. 농약처리 후 총각무 잎의 초기농도는 diazinon 12.96 mg/kg, diniconazole 13.22 mg/kg, dimethomorph 82.20 mg/kg이었다. 4°C에서 4주간 보관한 후의 잔류농약 농도는 diazinon, diniconazole, dimethomorph 각각 8.57 mg/kg, 7.26 mg/kg, 67.81 mg/kg로 대조구의 초기농도 대비 diazinon, diniconazole, dimethomorph 각각 33.9%, 45.0%, 17.5% 제거되었다.

총각무 잎에 양념을 첨가한 후의 잔류농도를 기준으로 24시간 상온 숙성, 0°C, 4°C에서 저장, 숙성시키면서 4주 후 잔류농약 제거율을 살펴본 결과는 Fig. 3에 나타냈다. Diazinon, diniconazole은 양념첨가한 후의 잔류농도를 기준으로 상온에서 24시간 숙성 시에 6%, 3% 제거되었고, 숙성 4주 후, 0°C 저장 시 각각 9%, 12% 제거하였으며, 숙성 4주 후, 4°C 저장 시에 각각 10%, 21% 제거 되었으나 모두 유의적인 차이는 없었다.

Dimethomorph의 경우 상온 숙성 시에 1% 제거되었고, 0°C, 4°C 저장 시 각각 56%, 55% 제거되었으며 이는 p값이 0.05 미만으로 유의적인 차이가 있었다. 저장온도 간에 제거율 차이는 미미하였다. Dimethomorph는 김치 제조과정부터 발효과정까지 잔류농약 제거율이 높았는데, 이는 농약의 물리화학적 특징으로 세척과정 중 잎 표면에 붙어 있는 농약이 잘 씻겨나가고, 발효과정을 거치면서 여러 가지 유익한 효소나 미생물의 영향으로 농약의 분해가 활발

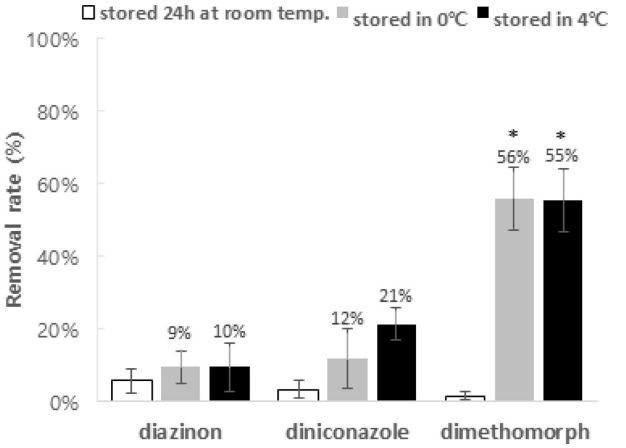

Fig. 3. Removal rate of pesticide residues in Chonggak kimchi during storage at room temp. and in fermentation at 0°C and 4°C. Removal rates were calculated from the concentrations of seasoned Chonggak radish (leaves).
*P<0.05 compared to dimethomorph concentrations of seasoned chonggak radish.

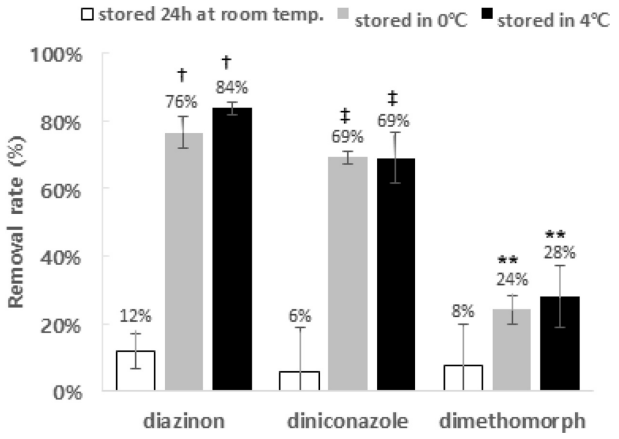

Fig. 4. Removal rate of pesticide residues in Chonggak kimchi during storage at room temp. and in fermentation at 4°C and 0°C. Removal rates were calculated from the concentrations of seasoned Chonggak radish (roots).
†P<0.05 compared to diazinon concentrations of seasoned chonggak radish.
‡P<0.05 compared to diniconazole concentrations of seasoned chonggak radish.
**P<0.05 compared to dimethomorph concentrations of seasoned chonggak radish.

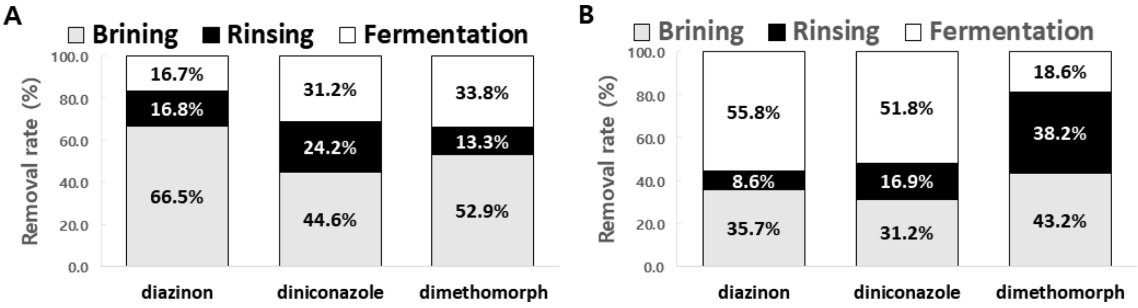

Fig. 5. Relative percentage of removal rate of pesticides during brining, rinsing and fermentation of Chonggak kimchi (A: leaves, B: roots).

Table 7. Levels of pesticide residues during preparation and fermentation of Chonggak kimchi (roots) (n=3)

Procedure	Residual amount (mg/kg)		
	Diazinon	Diniconazole	Dimethomorph
Initial	0.00±0.00[1)]	0.00±0.00	0.00±0.00
Application	0.46±0.04	0.19±0.01	0.60±0.09
AB[3)]	0.21±0.01 (53.5)[2)]	0.11±0.03 (41.6)	0.21±0.04 (64.9)
ABR[4)]	0.19±0.00 (59.5)	0.09±0.00 (54.7)	0.09±0.01 (85.1)
ABRS[5)]	0.17±0.03 (63.1)	0.05±0.01 (73.5)	0.08±0.01 (86.1)
ABRSF1[6)]	0.12±0.01 (74.2)	0.03±0.01 (82.6)	0.07±0.01 (87.6)
ABRSF4[7)]	0.03±0.00 (94.0)	0.02±0.00 (91.8)	0.06±0.01 (90.0)

1) Values are mean±SD.
2) Removal rates (%).
3) Application (applying pesticides to Chonggak radish) and brining.
4) Application, brining and rinsing.
5) Application, brining, rinsing, seasoning.
6) Application, brining, rinsing, seasoning and fermentation at 4°C for 1 week.
7) Application, brining, rinsing, seasoning and fermentation at 4°C for 4 weeks.

히 진행된 것으로 사료된다.

총각김치의 각 제조과정별 잔류농약제거율을 살펴보았다(Fig. 5). 초기농도부터 절임까지의 제거율과 절임부터 세척까지의 제거율, 양념 첨가 후부터 숙성 4주 차까지의 제거율의 합을 100으로 하고 과정별 상대적인 백분율로 계산하였다. 총각김치(잎)의 제조과정별 제거율은 diazinon의 경우 절임과정에서 66.5%, 세척과정에서 16.8%, 숙성과정에서 16.7%가 제거 되었으며, diniconazole은 절임과정에서 44.6%, 세척과정에서 24.2%, 숙성과정에서 31.2%가 제거 되었다. Dimethomorph는 절임과정에서 52.9%, 세척과정에서 13.3%, 숙성과정에서 33.8%가 제거 되는 것으로 조사되어 농약 3종 모두 절임과정에서 잔류농약이 가장 많이 제거되는 것으로 나타났다.

Dimethomorph의 경우 숙성 4주 후 최종농도가 1.39 mg/kg로 이것은 농약잔류허용기준(2019년 기준)인 15 mg/kg보다 낮은 수준으로 확인되었다.

총각김치(뿌리) 제조과정 중 농약의 제거

총각김치(뿌리) 제조과정에 따른 농약의 제거 정도는 Table 7와 같다. 농약 처리 후 총각무 뿌리 중 잔류농약의 농도는 diazinon과 diniconazole의 경우 각각 0.46 mg/kg, 0.19 mg/kg 이었으며, dimethomorph는 0.60 mg/kg 이었다. 이러한 처리농도는 총각무 잎보다 상당히 낮은 것으로 확인되었는데, 이는 무 외피 조직의 특성과 표면적의 차이에서 기인한 것으로 생각된다[24)]. Hwang 등[26)]이 수입과일에 대한 연구에서 매끈한 오렌지 표면이 거친 키위 표면보다 농약이 덜 잔류한다는 사실에서도 확인할 수 있듯이 총각무 뿌리는 총각무 잎에 비해 표면적이 작고, 매끈한 형태학적 특성을 갖고 있어 농약이 외피에 침착하지 못하고 씻겨져 버린다. 이에 총각무 뿌리의 잔류농약의 농도는 총각무 잎보다 현저히 낮은 것으로 나타났다. 이처럼 본 연구에서도 농작물의 형태학적 특성에 따라 농약 잔류양이 달라질 수 있다는 것을 제시하였다.

농약 처리한 총각무 뿌리를 소금물에 2시간 절이고 물로 세척한 후에 잔류농약 농도는 diazinon 0.19 mg/kg, diniconazole 0.09 mg/kg, dimethomorph 0.09 mg/kg로 초기 잔류량 대비 diazinon과 diniconazole은 각각 59.5%, 54.7% 그리고 dimethomorph의 경우 85.1%가 제거되는 것으로 확인되었다.

양념이 첨가된 후 잔류농약의 농도는 diazinon 0.17 mg/kg, diniconazole 0.05 mg/kg, dimethomorph 0.08 mg/kg로 초기 농도에 비해 diazinon과 diniconazole은 63.1%, 73.5%가 제거되었으며, dimethomorph의 경우 86.1%까지 제거되었다.

총각김치 제조 후 4°C 냉장고에서 숙성시키면서 잔류농약의 농도를 조사한 결과 diazinon의 경우 1주와 4주 후에 각각 0.12 mg/kg, 0.03 mg/kg로 초기 잔류량 대비 74.2%, 94.0%까지 제거되었고, diniconazole의 경우 1주와 4주 후에 각각 0.03 mg/kg, 0.02 mg/kg로 초기 잔류량 대비 82.6%, 91.8%까지 제거되었다. Dimethomorph는 1주와 4주 후에 각각 0.07 mg/kg, 0.06 mg/kg로 초기 잔류량 대비 87.6%, 90.0% 까지 제거되었다.

총각무를 김치와 같은 조건에서 보관하여 숙성시킨 대조구(Table 8)는 농약 처리 후 총각무 뿌리의 초기농도가 diazinon 0.46 mg/kg, diniconazole 0.68 mg/kg, dimethomorph 0.82 mg/kg였고, 4°C에서 4주간 보관한 후의 잔류농약 농도는 diazinon, diniconazole, dimethomorph 각각 0.17 mg/kg, 0.34 mg/kg, 0.65 mg/kg로 대조구의 초기농도 대비 diazinon,

Table 8. Levels of pesticide residues during fermentation of Chonggak kimchi control (roots) (n=3)

Procedure	Residual amount (mg/kg)		
	Diazinon	Diniconazole	Dimethomorph
Application	0.46±0.05[1)]	0.68±0.01	0.82±0.00
1 week	0.41±0.46 (11.8)[2)]	0.59±0.01 (12.7)	0.84±0.01 (-2.4)
2 weeks	0.33±0.00 (27.4)	0.55±0.00 (18.2)	0.76±0.00 (7.1)
3 weeks	0.22±0.00 (52.3)	0.43±0.00 (36.9)	0.72±0.01 (11.8)
4 weeks	0.17±0.01 (62.7)	0.34±0.00 (50.1)	0.65±0.00 (21.0)

[1)] Values are mean±SD.
[2)] Removal rates (%).

diniconazole, dimethomorph 각각 62.7%, 50.1%, 21.0% 제거되었다.

총각무 뿌리에 양념을 첨가한 후의 잔류농도를 기준으로 24시간 상온 숙성, 0°C, 4°C에서 저장, 숙성시키면서 4주에 걸쳐 잔류농약 제거율을 살펴본 결과는 Fig. 4에 나타냈다. Diazinon, diniconazole은 상온에서 24시간 숙성 시에 12%, 6% 제거되었고, 0°C 저장 시 각각 76%, 69% 유의적으로 제거되었으며, 4°C 저장 시에 각각 84%, 69% 유의적으로 제거되었다. Dimethomorph의 경우 상온 숙성 시에 8% 제거되었고, 0°C, 4°C에서 저장 시 각각 24%, 28%로 유의적으로 제거되었다.

총각김치(뿌리)의 제조과정별 제거비율을 살펴본 결과 (Fig. 5) diazinon의 경우 절임과정에서 35.7%, 세척과정에서 8.6%, 숙성과정에서 55.8%가 제거 되었으며, diniconazole은 절임과정에서 31.2%, 세척과정에서 16.9%, 숙성과정에서 51.8%가 제거되었다. Dimethomorph는 절임과정에서 43.2%, 세척과정에서 38.2%, 숙성과정에서 18.6%가 제거되는 것으로 조사되어 dimethomorph를 제외하고 숙성과정에서 가장 많이 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 숙성과정에서 양념에 의한 삼투압 작용으로 무 뿌리 내의 수분이 배출되면서 농약도 함께 제거된 것으로 보인다.

Diniconazole과 dimethomorph의 경우 숙성 4주 후 최종 농도가 0.02 mg/kg, 0.06 mg/kg으로 이것은 농약잔류허용기준(2019년 기준)인 0.05 mg/kg, 0.5 mg/kg보다 낮은 것으로 확인되었다.

Discussion

본 연구는 총각무에 인위적으로 첨가한 잔류농약이 총각김치 제조과정에서 제거되는 정도를 확인하였다.

총각김치(잎)의 경우 농약 처리 직후 diazinon, diniconazole, dimethomorph의 초기농도가 각각 18.31 mg/kg, 4.46 mg/kg 및 128.33 mg/kg이었는데, 절임과 세척과정 후에는 초기농도 대비 각각 43.8%, 41.9% 및 89.8%가 제거되었다.

농약이 잔류하고 있는 총각무로 총각김치를 제조한 후 숙성과정 중 농약의 잔류량 변화를 살펴본 결과 4°C에서 4주간 숙성 후 농약의 제거율은 초기농도 대비 diazinon, diniconazole, dimethomorph가 각각 82.4%, 77.1%, 98.9%였다. 반면 제조한 총각김치를 0°C, 4°C에 저장, 숙성시키면서 온도에 따른 제거효율의 차이를 확인한 결과 미미한 것으로 확인되었다.

총각김치(뿌리)에서 diazinon, diniconazole, dimethomorph의 초기농도가 각각 0.46 mg/kg, 0.19 mg/kg, 0.60 mg/kg이었는데, 절임과 세척과정 후에는 초기농도에 비해 각각 59.5%, 54.7% 및 85.1%가 제거되었다. 농약이 잔류하고 있는 총각무로 총각김치를 제조한 후 숙성과정 중 농약의 잔류량 변화를 살펴본 결과 4°C에서 4주간 숙성 후 농약의 제거율은 초기농도 대비 diazinon, diniconazole 및 dimethomorph 각각 94.0%, 91.8%, 90.0%였다.

초기농도부터 절임, 절임부터 세척, 양념 후부터 숙성4 주까지의 잔류농약 제거율의 합을 100으로 보고 단계별 잔류농약 제거율을 상대적인 백분율로 나타낸 결과 총각김치(잎)에서는 절임과정에서 44.6-66.5%가 제거되어 숙성과정보다 절임과정에서 농약 제거율이 더 큰 것으로 나타났다.

총각김치(뿌리)의 제조과정별 잔류농약 제거율을 볼 때 숙성과정은 전체 감소농도의 18.6%-55.8%에 해당하는 양으로서 dimethomorph를 제외한 diazinon과 diniconazole의 잔류농약 제거율은 숙성과정이 절임, 세척과정보다 큰 것으로 나타났다.

총각무 재배 시 살포되는 농약은 비, 바람에 의한 희석 및 증발, 빛에 의한 분해 등으로 실험실 내에서 이루어진 본 실험 결과에 비해 잔류농도가 낮을 것으로 생각된다. 따라서 김치 제조 후 섭취 시까지 잔류할 수 있는 농약의 농도는 안전한 수준일 수도 있으나, 안전휴약 기간을 준수하지 않았거나, 잔류성이 강한 농약을 사용하였을 경우에는 김치 제조 후에도 잔류농도가 허용 기준을 초과할 수 있다[12]. 그러므로 김치의 안전성 확보를 위해서는 총각무 등 김치의 주재료에 대한 잔류농약 상시 모니터링이 필요하며 또한 김치 제조 시에는 충분한 세척과정을 통해 농약의 잔류를 저감화시켜야 할 것으로 생각된다.

국문요약

본 연구에서는 총각무에 검출빈도가 높은 3성분의 농약을 선택하여 농약 침지 후 잔류농약이 총각김치제조 과정에서 제거되는 정도를 측정하였다. 총각무의 절임과 세척 과정 후에는 초기 처리농도에 대비 잎은 diazinon, diniconazole 및 dimethomorph 각각 43.8%, 41.9% 및 89.8%가 제거되었으며, 뿌리는 59.5%, 54.7% 및 85.1%가 제거되었다. 4°C에서 김치를 숙성하는 과정 중 농약의 잔류량은 4주간의 숙성기간 동안 초기 처리농도 대비 잎은 diazinon 82.4%, diniconazole 77.1% 그리고 dimethomorph 98.9%가 제거되었고, 뿌리의 경우 diazinon 94.0%, diniconazole 91.8% 그리고 dimethomorph 90.0%가 제거되었다. 총각김치 잔류농약 제거율을 제조과정별 상대적인 백분율로 나타낸 결과 절임과정에서 가장 많은 잔류농약 제거율을 보였으며, 그 결과 농약 3종은 44.6%-66.5%가 제거되었다. 반면 뿌리에서 diazinon, diniconazole은 숙성과정에서 51.8%-55.8%로 가장 많은 잔류농약 제거율을 보였다. 3종의 농약이 잔류하는 김치를 0°C, 4°C에서 4주간 숙성시키면서 온도에 따른 농약제거율의 차이를 살펴본 결과, diazinon은 뿌리에서 4°C가 0°C에 비해 농약제거율이 2.7%-10.8%가 높은 것으로 확인되었다. 그 이외의 농약에서는 숙성온도 별 잔류농약 제거율의 차이는 미미한 것으로 확인되었다.

References

1. Cheigh, H.S., 2004. Kimchi fermentation and food science. hoyil publishing Co., Seoul, Korea, pp. 33-35.
2. Woo, E.S., (2020, January 15). Kimchi consumption has declined 22% over the last decade. Retrieved from https://news.joins.com/article/21707864
3. Kim, O.S., Rye, H.S., A study on use state and satisfaction commercial brand kimchi of women in Seoul area. *J. Korean Diet Assoc.,* **13**, 50-60 (2007).
4. Lee, H.J., A study on commercial kimchi consumption of housewives is Seoul and Chungbuk area. *Korean J. Food Nutr.,* **13**, 221-225 (2000).
5. Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation, 2012. Survey on Traditional Food Industry and Kimchi Industry Statistics. Naju-si, Korea, pp. 2.
6. Ekins, E.R., Effect of commercial processing on pesticide residue on selected fruits and vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 533-539 (1989).
7. Nam, S.M., Kee, H.R., Lee, J.M., Removal efficiency of residual pesticides during processing of perilla Jangachi preparation. *Korean J. Food Culture*, **18**, 562-568 (2003).
8. Lee, M.K., Lee, S.R., Reduction factor and risk assessment of organophosphorus pesticides in Korean foods. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **29**, 240-248 (1997).
9. Lee, M.K., Lee, S.R., Problems in the dietary exposure assessment of pesticide residue. *J. Evniron. Agric*., **12**, 255-263 (1993).
10. Noh, Y.H., Seo, K.H., (2020, January 15). Pesticide Chonggak-mu already sold....not trackable KBS 9 o'clock(10.10.) press description. Retrieved from http://www.mafra.go.kr/bbs/mafra/69/318594/artclView
11. Park, J.W., Joo, L.A., Kim, J.E., Removal of organophosphous pesticides during making and fermentation of kimchi. *J. Fd. Hyg. Safety*., **17(2)**, 87-93 (2002).
12. Hwang, L.H., Cho, I.S., Kim, M.J., Removal of pesticide during the preparation of baechu kimchi and perilla leaf pickle. *J. Food Hyg. Saf*., **26(4)**, 403-409 (2011).
13. Jung, J.K., Park, S.Y., Kim, S.H., Removal Effects of bifenthrin and metalaxyl pesticides during preparation and fermentation of baechu kimchi. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **38(9)**, 1258-1264 (2009).
14. Agro-fishery products inspection center, 2015. Annual report of the pesticide residues in agricultural products. Institute of health and environment, Gyeonggi, Korea, pp. 29-31.
15. Agro-fishery products inspection center, 2016. Annual report of the pesticide residues in agricultural products. Institute of health and environment, Gyeonggi, Korea, pp. 32-34.
16. Agro-fishery products inspection center, 2017. Annual report of the pesticide residues in agricultural products. Institute of health and environment, Gyeonggi, Korea, pp. 32-35.
17. Korea crop protection association, 2015. Crop protection guidelines. Seoul, Korea, pp. 48, 49, 442-443.
18. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Ministry of Food and Drug Safety Notification, 8th General test method., Korea. pp. 325-327.
19. Ministry of Food and Drug Safety, 2017. Analytical Manual for Pesticide Residues in Foods, 5th Ed., Korea, pp. 78-82.
20. The International council for harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use (ICH), Quality Guidelines, Validation of Analytical Procedures, (2019, December 23). Available from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2_R1__Guideline.pdf
21. Noh, J.S., Kim, H.J., Kwon, M.J., Seasonal changes in quality of Chonggak kimchi fermented at different temperatures. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **38(6)**, 742-749 (2009).
22. Korea Agro-Fisheries & Food Trade Corporation., 2017 processed food subdivision market status-The original snack market, Korea, pp. 2.
23. Shim, A.R., Chio, E.H., Lee, S.R., Removal of malathion residues from fruits and vegetables by washing processes. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **16**, 418-422 (1984).
24. Jegal, S.A., Han, Y.S., Kim, S.A., Organophosphorus pesticides removal effect in rice and Korean cabbages by washing and cooking. *Korean J. Soc. Food Sci.,* **16**, 410-415 (2000).
25. Kim, Y.G., Lem, T.G., Park, S.S., Heo, N.C., Hong, S.S., A study on residual pesticides in commercial friuts & vegetables. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 763-771 (2000).
26. Hwang, L.H., Cho, T.H., Cho, I.S., Eom, J.H., Choe, B.C., Park, Y.H., Kim, H.J., Kim, J.H., Residue levels of pesticides in post-harvest treated import fruits during storage. *J. Fd. Hyg. Safety.*, **25(3)**, 245-350 (2010).