



식품가공처리가 농산물 잔류농약에 미치는 영향에 대한 메타분석

김남훈* · 박경애 · 정소영 · 조성애 · 김윤희 · 박혜원 · 이정미 · 이상미 · 유인실 · 정 권

서울특별시보건환경연구원 강북농수산물검사소

Meta-Analytic Approach to the Effects of Food Processing Treatment on Pesticide Residues in Agricultural Products

Nam Hoon Kim*, Kyung Ai Park, So Young Jung, Sung Ae Jo, Yun Hee Kim, Hae Won Park, Jeong Mi Lee, Sang Mi Lee, In Sil Yu and Kweon Jung

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Kangbuk Agro-Fishery Products Inspection Center

(Received on February 16, 2016. Revised on March 15, 2016. Accepted on March 22, 2016)

Abstract A trial of combining and quantifying the effects of food processing on various pesticides was carried out using a meta-analysis. In this study, weighted mean response ratios and confidence intervals about the reduction of pesticide residue levels in fruits and vegetables treated with various food processing techniques were calculated using a statistical tool of meta-analysis. The weighted mean response ratios for tap water washing, peeling, blanching (boiling) and oven drying were 0.52, 0.14, 0.34 and 0.46, respectively. Among the food processing methods, peeling showed the greatest effect on the reduction of pesticide residues. Pearson's correlation coefficient ($r=0.624$) between weighted mean response ratios and octanol-water partition coefficients ($\log P_{ow}$) for twelve pesticides processed with tap water washing was confirmed as having a positive correlation in the range of significance level of 0.05 ($p=0.03$). This means that a pesticide having the higher value of $\log P_{ow}$ was observed as showing a higher weighted mean response ratio. These results could be used effectively as a reference data for processing factor in risk assessment and as an information for consumers on how to reduce pesticide residues in agricultural products.

Key words meta-analysis, food processing, pesticide residues

서 론

농산물 재배에 사용되는 농약은 잔류특성으로 인해 농산물을 섭취하는 소비자에게 건강상의 위해요인 임에도 불구하고 아직도 농업생산성을 높이기 위하여 널리 사용되고 있다(Kim 등 2015a). 채소류와 과일의 섭취는 인류가 농약에 노출되는 주된 경로이긴 하나 채소류와 과일이 가지고 있는 여러 필수영양성분(미량원소, 식이섬유, 비타민 등)으로 인한 건강상의 이점 때문에 그 소비는 날로 증가하고 있다(Aguilera 등 2014). 전세계적으로 농산물 안전을 책임지는 각국의 보건당국은 농산물에서 잔류농약 모니터링을 지속적

으로 수행하고 있으며 이는 최대잔류허용치(Maximum Residue Limits, MRLs) 내에서 사용규정을 준수하는지에 초점이 맞추어진(Bonnechere 등 2012a). 모든 소비자들은 그들이 섭취하는 농산물에 잔류하는 농약성분에 대하여 매우 관심이 많다. 채소류와 과일류를 포함하는 농산물은 물을 이용한 세척과 같은 최소한의 가공으로부터 다양한 조리 가공(껍질제거, 데치기, 건조 등)을 거친 후 섭취하게 되는데 이러한 가공을 통하여 잔류농약의 농도가 낮아지거나 또는 높아진다고 알려지고 있으며(Bonnechere 등 2012b; Hassanzadeh 등 2010; Lee and Jung 2009), 다양한 농약성분과 농산물을 대상으로 서로 다른 가공조건에서 얼마만큼의 농약이 감소하는지에 대한 많은 연구가 보고되어 왔다(Chen 등 2015; Han 등 2014; Kim 등 2015a; Bonnechere 등 2012a; Li 등 2012; Liang 등 2012; Yang 등 2012;

*Corresponding author
E-mail: nhkim70@seoul.go.kr

Zhang 등 2007; Fernandez-Cruz 등 2006; Chavarri 등 2005; Chavarri 등 2004; Lee 2001; Soliman 2001; Cabras 등 1998b). Keikotlhaile 등(2010)은 식품가공처리가 잔류농약에 미치는 영향은 살포된 농약의 분포된 위치뿐만 아니라 용해도, 휘발성, 옥탄올-물분배계수(octanol-water partition coefficient) 및 열분해성 같은 농약성분의 물리화학적 특성에 따라서 다르다고 보고하였다. 이렇듯 농약 자체가 가지고 있는 물리화학적 특성의 차이뿐만 아니라 기준에 보고된 수많은 연구들은 여러 실험자에 의해 서로 다른 실험조건하에서 진행되었기에 식품가공처리에 의한 농약 잔류량의 변화에 대하여 정량적이며 통합적인 결론을 내리기가 어렵다.

메타분석(meta-analysis)은 기존 문헌으로부터 개별적인 실험에 의한 결과값들을 일정 기준에 따라 수집한 후 정량적으로 결과값들을 통합하고 종합하여 평균과 신뢰구간을 구하는 통계적 방법이다(Hedges 등 1999; Keikotlhaile 등 2010). 이 방법은 오래 전부터 사회학 및 의학 등의 분야에서 활발히 사용되었으며 최근에는 식품안전 분야에서도 드물게 적용되기 시작하였다. 메타분석은 개별 실험결과들을 통합하여 효과크기(effect size)를 계산하는데 이용되며 주로 반응세기의 비(response ratio)로서 표현된다(Hedges 등 1999). 반응세기의 비는 시료 처리 전후의 결과값들을 측정된 후 시료 처리전의 값으로 시료 처리후의 값을 나눈 것으로서 물리적 처리에 대한 비율적 변화를 정량화 하는 것이다(Hedges 등 1999).

본 연구에서는 메타분석이라는 통계적 기법을 이용하여 일상생활에서 많이 사용되는 식품 가공처리에 의한 농산물 중 잔류농약의 변화를 측정할 기존의 문헌들이 제공하는 데이터들을 통계적으로 통합하고 정량화하는 작업을 수행하였다. 이러한 분석은 실험값들간의 변수를 정량화하고 효과크기에 대한 통계적 신뢰구간을 제시하므로 결과값의 해석에 유용하게 사용될 수 있음을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

문헌검색

채소류와 과일류를 포함하는 농산물에 대한 식품가공처리가 농약의 잔류성에 미치는 영향에 대하여 보고한 기존 문헌을 검색하고자 논문검색사이트 “Google Scholar”와 “PubMed”를 이용하였다. 이 논문을 검색하는데 사용된 키워드는 다음과 같았으며 검색키워드를 조합하여 다수의 문헌을 찾고자 하였다: processing effects, pesticide residues, fruits and vegetables, pesticide reduction.

데이터 수집

검색된 문헌으로부터의 데이터는 마이크로소프트 엑셀시트를 이용하여 정리하였다. 농약 잔류량에 영향을 미치는

다양한 식품가공처리법 중 일상생활에서 가장 많이 사용되는 세척(washing), 껍질제거(peeling), 데치기(blanching/boiling) 및 오븐건조(oven drying)의 4가지 가공처리법을 대상으로 데이터를 수집하였으며 메타분석을 수행하기 위해서는 다음과 같은 정보들이 필요하였다: 농약명, 농산물명, 가공처리 전후의 농약 농도, 농도값에 대한 표준편차, 분석대상 농산물 시료의 수. 특히 메타분석을 수행할 때 꼭 필요한 데이터인 표준편차와 시료수가 최소한 2개 이상으로 제시되지 않은 문헌은 본 연구에서 배제하였다.

메타분석 계산

본 실험에 사용된 메타분석 계산식은 Keikotlhaile 등(2010)과 Hedges 등(1999)이 기술한 계산식을 이용하였다. 모든 개별 실험에 대한 response ratio (R)는 실험대상 농산물에 대한 가공처리 이전의 평균잔류농약농도(X_i^{bef})로 가공처리 이후의 평균잔류농약농도(X_i^{aft})를 나누어서 계산하였다($R=X_i^{aft}/X_i^{bef}$). 계산된 response ratio는 분모와 분자의 변화량을 직선 관계로 나타나게 하기 위하여 자연지수(natural logarithm)로 표현되었다($L=\ln R$).

모든 개별 실험에서 실험내 분산(experimental variance)인 표본분산(sampling variance, v_i)은 식 (1)에 따라 계산하였다.

$$v_i = \frac{(SD_i^{bef})^2}{n(X_i^{bef})^2} + \frac{(SD_i^{aft})^2}{n(X_i^{aft})^2} \quad (1)$$

식 (1)에서 SD_i^{bef} 는 식품가공처리 이전 잔류농약 농도값에 대한 표준편차를, SD_i^{aft} 는 식품가공처리 이후 잔류농약 농도값에 대한 표준편차를 나타내며, n 은 실험대상인 농산물 시료의 수를 나타낸다.

분석에 사용된 모든 실험 결과들은 서로 다른 실험자와 실험조건하에서 수행되었기에 혼합효과모형(mixed-effect model)에 해당되며 동질성검정(homogeneity test)을 위해 Q 통계값(Q -statistic)을 식 (2)에 따라 구하였다.

$$Q = \sum \frac{(L_i)^2}{v_i} - \frac{(\sum \frac{L_i}{v_i})^2}{\sum \frac{1}{v_i}} \quad (2)$$

유의수준(significance level)은 카이제곱분포의 유의확률 $\alpha=0.05$ 와 0.005 에서 수행되었으며 이때 자유도는 $k-1$ (k =실험횟수)이었다. 개별실험간의 분산(비표본 분산, non-sampling variance) σ^2 는 식 (3)에 의해 계산되었다.

$$\sigma^2 = \frac{Q-(k-1)}{\sum \frac{1}{v_i} - \frac{(\sum \frac{1}{v_i})^2}{\sum \frac{1}{v_i}}} \quad (3)$$

가중평균 response ratio (L^*)는 식 (4)에 따라 구하였으며 가중평균의 표준오차(standard error, SE)는 식 (5)에 따라 계산하였다.

$$L^* = \frac{\sum \left(\frac{1}{v_i + \sigma^2} \right) L_i}{\sum \frac{1}{v_i + \sigma^2}} \quad (4)$$

$$SE(L^*) = \left[\left\{ \frac{1}{\sum \frac{1}{v_i + \sigma^2}} \right\} \left\{ 1 + 4 \sum \frac{1}{df} \left(\frac{v_i}{v_i + \sigma^2} \right)^2 \frac{1}{v_i + \sigma^2} \left\{ \left(\sum \frac{1}{v_i + \sigma^2} \right) - \frac{1}{v_i + \sigma^2} \right\} \right\} \right]^{1/2} \quad (5)$$

이때의 자유도(df)는 가공처리 전후의 시료들을 포함하므로 $2n-2$ 이다. 평균 response ratio에 대한 신뢰구간 (confidence interval)은 식 (6)과 같았으며 $z_{\alpha/2}$ 는 표준정규분포상의 $100(1-\alpha/2)\%$ 를 의미한다($\alpha=0.05$ 일때 $z_{\alpha/2}=1.96$, $\alpha=0.005$ 일때 $z_{\alpha/2}=2.81$).

$$L^* - z_{\alpha/2} SE(L^*) \leq L \leq L^* + z_{\alpha/2} SE(L^*) \quad (6)$$

최종적으로 가중평균 response ratio (R^*)는 식 (7)처럼 역로그함수로 계산되었다.

$$R^* = \text{Exp } L^* \quad (7)$$

통계 분석

데이터의 통계처리는 IBM SPSS Statistics 20.0을 이용하여 개별농약의 옥탄올물분배계수 및 물용해도(water solubility)와 가중평균 response ratio (R^*) 값 사이의 상관분석을 실시하였고 옥탄올물분배계수와 R^* 값 사이의 산점도(scatter plot) 그래프를 작성하였다.

결과 및 고찰

논문검색 및 데이터 처리

Google Scholar와 PubMed를 통해 다양한 식품가공처리에 의한 잔류농약의 감소 및 변화에 관한 논문 77건을 검색할 수 있었으며 검색된 논문은 Science direct, Springer, Wiley 데이터베이스 등을 통해 원문을 얻을 수 있었다. 이 중에서 42건의 논문이 수돗물을 이용한 세척, 데치기(삶기), 껍질제거 및 오븐건조를 이용한 식품가공 처리법이면서 동시에 메타분석에 필요한 처리 전후의 잔류농약 농도와 표준편차 등의 데이터들을 포함하고 있었기에 분석대상으로 채택하였다. 분석대상에서 제외된 논문들은 혼합가공처리에

의한 논문(예:수돗물과 염기성 세제 또는 약품을 함께 사용하여 세척한 경우)이거나 전체 시료 개수가 통계처리하기에는 충분하지 않은 가공처리법에 관한 논문(예:볶기, 튀기기, 햇빛건조 등) 또는 가공처리 전후의 농도가 표시되지 않은 경우에 해당되었다.

메타분석 대상 논문 42건에 대한 채소류와 과일류의 분류에 따른 상세한 정보는 Table 1, 2와 같다. 한가지 농산물에 여러 농약을 대상으로 하나의 가공처리법을 적용한 경우도 있으며 또한 다수의 가공처리법을 함께 적용하여 농약잔류량의 변화를 측정된 논문도 있었다. Table 3에서는 본 연구의 메타분석에 이용된 가공처리법에 따른 시료의 수를 보여준다. 세척효과에 관한 연구가 제일 많이 보고되었으며 메타분석 대상 농산물 시료의 수 또한 다른 가공처리법에 비해 많음을 확인할 수 있었다. 다음으로는 데치기, 껍질제거 및 오븐건조의 순으로 시료 개수가 많았다. 메타분석에 이용된 가공처리 후의 농도 중에서 정량한계 이하의 농도로 측정된 경우는 1/2정량한계 값으로 대체하여 분석하였다.

메타분석

식품가공처리 전후의 잔류농약 농도와 표준편차를 포함한 모든 데이터들에 대하여 Q통계량을 이용한 동질성검정을 실시하였으며 카이제곱분포(자유도:k-1)에서 모든 데이터들은 이론적인 값과 비교할 때 유의성을 보였다. 가중평균 response ratio (L^*)를 계산하는데 개별 실험간의 비표본 분산(σ^2)이 사용되었다. 가중평균 response ratio (L^*)의 역로그함수인 가중평균 response ratio (R^*)와 95%, 99.5%에서 각각의 신뢰구간을 포함한 메타분석의 통계적 결과들을 Table 4에 나타내었다. 가중평균 response ratio (R^*)는 모든 식품가공처리에서 1 보다 작음을 확인할 수 있었다. 이는 식품가공처리에 의해 처리 후 잔류농약의 농도가 처리 전보다 감소함을 나타낸다. 즉 1에 가까울수록 잔류농약이 거의 감소하지 않는 것이며 반대로 0에 가까울수록 잔류농약이 모두 제거됨을 의미한다. 본 연구에서는 껍질제거에 의한 잔류농약 감소 정도가 제일 크게 나타났으며($R^*=0.140$) 그 다음으로 데치기($R^*=0.344$), 오븐건조($R^*=0.462$) 및 수돗물 세척($R^*=0.522$) 순으로 잔류농약의 감소효과가 컸다. 이 결과들은 채소류와 과일류를 포함하는 농산물의 경우 껍질제거에 의해 86%의 잔류농약이 제거됨을 의미하며 수돗물 세척에 의해서는 약 48%의 잔류농약이 제거될 수 있음을 보여준다. 이는 Liang 등(2014)이 과일류를 대상으로 식품가공처리에 대한 메타분석 연구 결과 수돗물세척에 의한 가중평균 response ratio (R^*)는 0.59로, 껍질제거에 의한 R^* 은 0.11로 보고하였는데 이는 본 연구결과와 매우 유사함을 확인할 수 있었다. 다만 오븐건조에 의한 R^* 은 1.05로 본 연구와 큰 차이가 있었는데 이는 Liang 등(2014)이 건조에 의한 수분함량의 변화를 고려하지 않고 메타분석 계산을 하였

Table 1. Summary of articles concerning the effects of food processing treatment on pesticide residues in vegetables

Reference	Processing method	Vegetable	Target pesticide
Abou-Arab (1999)	Tap water washing, peeling	Tomato	HCB, lindane, <i>p,p</i> -DDT, dimethoate, profenofos, pirimiphos-methyl
Aguilera et al. (2014)	Tap water washing, boiling	Green beans	Acrinathrin, fipronil, pyridaben, kresoxim-methyl
Bonnechere et al. (2012a)	Tap water washing, peeling, blanching	Carrot	Boscalid, chlorpyrifos, difenoconazole, dimethoate, omethoate, linuron, tebuconazole
Bonnechere et al. (2012b)	Tap water washing, blanching	Spinach	Boscalid, deltamethrin, iprodione, mancozeb, propamocarb
Cengiz et al. (2006)	Peeling	Cucumber	Dichlorvos, diazinon
Cengiz et al. (2007)	Tap water washing, peeling	Tomato	Captan, procymidone
Chavarri et al. (2004)	Tap water washing	Tomato, asparagus	Lindane, chlorprifos, cypermethrin, chlorpyrifos
Chavarri et al. (2005)	Tap water washing, peeling, blanching	Tomato, spinach, asparagus	Chlorpyrifos, EBCD, cypermethrin
Fernandez-cruz et al. (2006)	Tap water washing	Cauliflower	Captan, fenitrothion
Hassanzadeh et al. (2010)	Tap water washing, peeling	Cucumber	Carbaryl
Hwang et al. (2015)	Tap water washing, drying	Spring onion	Etofenprox
Kang et al. (2005)	Blanching, boiling	Spinach, broccoli, sweet potato, winter squash	Chlorpyrifos, cypermethrin, deltamethrin, diazinon, dichlorvos, endosulfan, EPN, fenvalerate,
Kim et al. (2015a)	Tap water washing, blanching, drying	Pepper, pepper leaves	Pyridaben
Kim et al. (2015b)	Tap water washing, boiling	Pepper, pepper leaves	Dimethomorph
Lee et al. (2001)	Drying	Pepper, squash, sweet potato	Chlorpyrifos, fenitrothion,
Lee et al. (2006)	Tap water washing, blanching, drying	Pepper leaves	Cypermethrin, bifenthrin, chlorfenapyr, esfenvalerate, imidacloprid
Lee et al. (2009)	Tap water washing, blanching, drying	Pepper leaves	Dichlofluanid, flusilazole, folpet, iprodione, cyhalothrin, lufenuron
Lentza-rizos et al. (2001)	Tap water washing, peeling, boiling	Potato	Chlorproham
Li et al. (2012)	Peeling	Tomato	Clothiandin
Liang et al. (2012)	Tap water washing	Cucumber	Trichlofon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion, chlorpyrifos
Radwan et al. (2005)	Tap water washing, blanching	Pepper, eggplant sweet potato	Profenofos
Ramezani et al. (2015)	Peeling	Cucumber	Metalaxyl
Randhawa et al. (2007)	Tap water washing, peeling, blanching	Spinach, eggplant cauliflower, okra, potato, tomato	Chlorpyrifos
Reiler et al. (2015)	Tap water washing, peeling	Tomato	Chlorpyrifos, dimethoate, malathion, ethyl-parathion, methyl-parathion
Soliman (2001)	Tap water washing, peeling, blanching	Potato	HCB, lindane, <i>p,p</i> -DDT, dimethoate, primiphos-methyl, malathion
Yang et al. (2012)	Tap water washing, blanching	Green chili, chinamul, perilla leaf	Acetamiprid, trifloxystrobin, azoxystrobin,
Zhang et al. (2007)	Tap water washing	Cabbage	Chlorpyrifos, <i>p,p</i> -DDT, cypermethrin, chlorthalonil

Table 2. Summary of articles concerning the effects of food processing treatment on pesticide residues in fruits

Reference	Processing method	Fruit	Target pesticide
Angioni et al. (2004)	Tap water washing	Strawberry	Azoxystrobin, pyrimethalin, fenhexamid
Athanasopoulos et al. (2005)	Drying	Grape	Methamidophos
Balinova et al. (2006)	Tap water washing, peeling	Peach	Chlorpyrifos-methyl, fenitrothion, procymidone
Byrne et al. (2004)	Boiling, drying	Apple, cherry	Chlorpyrifos
Cabras et al. (1997)	Drying	Apricot	Dimethoate, omethoate, fenitrothion, ziram
Cabras et al. (1998a)	Drying	Grape	Iprodione, phosalone, procymidone, benalaxyl, dimethoate, metalaxyl, vinclozolin
Cabras et al. (1998b)	Tap water washing, drying	Prune	Bitertanol, procymidone, iprodione, phosalone
Cabras et al. (1998c)	Drying	Apricot	Bitertanol, procymidone, iprodione, phosalone
Chen et al. (2015)	Tap water washing	Cowpea	Chlorantraniliprole
Christensen et al. (2003)	Tap water washing	Strawberry	Tolyfluamid, fenhexamid, pyrimethalin
Fernandez-cruz et al. (2004)	Peeling	Kakis fruit	Fenitrothion
Han et al. (2014)	Tap water washing, peeling	Apple	Pyridaben
Li et al. (2012)	Tap water washing	Orange	Imidacloprid, carbendazim, abamectin, cypermethrin, prochloraz
Pugliese et al. (2004)	Tap water washing	Nectarine	Chlorpyrifos, fenarimol, iprodione, malathion, methidathion, myclobutanil, parathion-methyl, pirimicarb
Rasmussen et al. (2003)	Tap water washing, peeling, boiling	Apple	Chlorpyrifos, cypermethrin, deltamethrin, endosulfan-alpha,beta,sulfate, fenitrothion, fenpropathrin, iprodione, kresoxim-methyl, lambda-cyhalothrin, quinalphos, tolyfluamid, vinclozolin

Table 3. Sample numbers attributed from references showing the effects of food processing techniques on pesticide residues in agricultural products

Processing technique	Sample numbers in meta-analysis		
	Vegetable	Fruit	Total
Tap water washing	336	175	511
Peeling	143	82	225
Blanching (boiling)	219	79	298
Oven drying	51	66	117

기 때문으로 판단된다. 즉 건조처리에 의해 수분이 증발하고 농축효과로 인해 잔류농약의 농도가 증가하였다. Table 4에서 보면 99.5%의 신뢰구간에서 최소값과 최대값간에 2 배 이상의 차이가 있음을 확인 할 수 있는데 이는 같은 식품 가공처리를 하더라도 농산물 매트릭스와 어떤 농약성분인가에 따라서 서로 다른 잔류농약 감소효과가 있음을 의미한다.

본 연구에서 수돗물 세척 처리 대상 농약 69종 중 3가지 이상의 서로 다른 종류의 농산물을 대상으로 세척 처리 효과가 보고된 농약성분 12종에 대한 물리화학적 특성과 R^* 과의 관계를 Table 5에 나타내었다. Azoxystrobin의 경우 수돗물 세척에 의해 약 91%의 잔류농약이 제거되는 반면 p,p -DDT의 경우는 약 14% 만이 제거되어 큰 차이를 보였다.

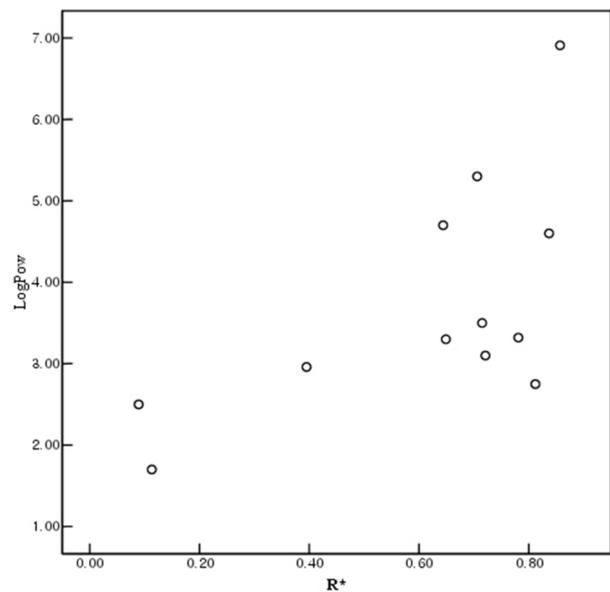


Fig. 1. Scatter plot between octanol-water partition coefficient ($\log P_{ow}$) and weighted mean response ratio (R^*) for twelve pesticides processed with tap water washing

이러한 농약의 물리화학적 특성과 수돗물세척에 의한 감소 효과와의 상관관계를 파악하고자 옥탄올물분배계수와 R^* 과의 상관분석을 실시한 결과 피어슨상관계수 $r=0.624$ ($p=$

Table 4. Meta analytic parameters about the pesticide residues of fruits and vegetables treated with the food processing techniques

Processing type	Q^a	σ^{2b}	R^{*c}	95% CI ^d	99.5% CI ^d
Tap water washing	47658	0.412	0.522	0.468-0.583	0.446-0.611
Peeling	160473	7.286	0.140	0.072-0.273	0.054-0.365
Blanching (boiling)	59471	2.128	0.344	0.255-0.464	0.224-0.528
Oven drying	3142	0.553	0.462	0.360-0.592	0.323-0.659

^a Q -statistic (homogeneity test).

^bNon-sampling variation (intra-assay coefficient of variation).

^cWeighted mean response ratio.

^dConfidence interval.

Table 5. Physicochemical properties and weighted mean response ratios about the pesticides in vegetables and fruits processed with tap water washing

Pesticide ^a	Pesticide type	Substance group	Water solubility at 20°C (mg/L)	LogP _{ow} ^b	R^{*c}
Azoxystrobin	Fungicide	Strobilurin	6.7	2.5	0.089
Boscalid	Fungicide	Carboxamide	4.6	2.96	0.395
Chlorpyrifos	Insecticide	Organophosphate	1.05	4.7	0.644
Cypermethrin	Insecticide	Pyrethroid	0.009	5.3	0.706
Deltamethrin	Insecticide	Pyrethroid	0.0002	4.6	0.837
Fenitrothion	Insecticide	Organophosphate	19	3.32	0.781
Iprodione	Fungicide	Dicarboximide	12.2	3.1	0.721
Lindane	Insecticide	Organochlorine	8.52	3.5	0.715
Malathion	Insecticide	Organophosphate	148	2.75	0.812
<i>p,p</i> -DDT	Insecticide	Organochlorine	0.006	6.91	0.857
Procymidone	Fungicide	Dicarboximide	2.46	3.3	0.649
Profenofos	Insecticide	Organophosphate	28	1.7	0.113

^aAll pesticides were mentioned at least not less than three agricultural products in the references.

^bOctanol-water partition coefficient at pH 7, 20°C.

^cWeighted mean response ratio.

0.03)의 값을 얻을 수 있었으며 유의확률 0.05 수준(양쪽)에서 양의 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 유기화합물의 친유성(lipophilic) 측정의 방법으로 옥탄올물분배계수가 사용되며 1.0 이상으로 수치가 높아질수록 친유성의 성질도 커지는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서도 옥탄올물분배계수가 높을수록 R^* 값이 커지는, 즉 친유성의 물질특성으로 인해 수돗물 세척에 의한 잔류농약 제거효과가 감소함을 확인할 수 있었다. 반면 물용해도와 R^* 와의 상관분석을 실시한 결과 피어슨상관계수 $r=0.141$ ($p=0.662$)이었으며 유의확률 0.05 수준(양쪽)에서 상관관계가 없었다. Fig. 1에서는 12종 농약의 옥탄올물분배계수와 R^* 값 사이의 산점도 분포를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 두 변수의 분포에는 양의 상관성이 있음을 재차 확인할 수 있었다. 이는 Baur 등(1997)이 보고한 식물과피와 세척수 사이의 분배계수는 농약성분의 옥탄올물분배계수와 높은 상관성이 있다는 주장과 일치하였다. 반면 Aguilera 등(2014)은 농산물 잔류농약의 세척효과는 다양한 요인(세척 방법, 농

약과 농산물 과피의 물리화학적 특성 등)에 영향을 받는다고 하였으며 농약성분의 물용해도 및 옥탄올물분배계수와 항상 상관관계가 있는 것은 아니라고 하였다. 완두콩에서 acrinathrin ($\log P_{ow}=5.6$), fipronil ($\log P_{ow}=4.0$), kresoxim-methyl ($\log P_{ow}=3.4$) 및 pyridaben ($\log P_{ow}=6.4$) 4종의 농약을 대상으로 세척효과에 관한 연구에 의하면 pyridaben을 제외한 나머지 농약들은 옥탄올물분배계수가 감소할수록 세척효과가 증가하여 상관관계를 보였으나 pyridaben의 경우에는 다른 농약들에 비해 상대적으로 높은 옥탄올물분배계수의 특성을 가지고 있지만 오히려 세척효과가 크게 관찰되었으며 상관관계가 없다고 보고하였다(Aguilera 등, 2014). 이는 pyridaben의 경우 비침투성(non-systemic) 농약으로 농산물의 과피를 통과하지 못하고 과피에 대부분 잔류하게 되므로 세척에 의한 제거효과가 큰 것으로 설명되었다.

한편 Boulaud 등(2005)과 Valverde 등(2002)의 연구에 의하면 유사한 세척방법을 적용할 때 토마토와 고추에서 pyridaben의 감소효과가 크지 않았다고 보고하였다. 이는 농

산물 세척에 의한 잔류농약의 감소효과는 농산물매트릭스에 따라서도 크게 영향을 받는 것으로 설명되어진다. 또한 세척에 의한 잔류농약의 제거는 농약 살포시기와도 관련이 있는 것으로 보고되었다(Guardia-Rubio 등 2007). 올리브를 대상으로 농약 살포 후 일주일 이 지난 경우와 하루가 지난 경우 두 가지 경우를 대상으로 세척효과 실험을 한 결과 살포 하루가 지난 경우에 잔류농약의 제거가 보다 용이한 것으로 알려졌다.

농산물의 건조 및 기타 가공처리 정도에 따라 수분함량의 변화가 발생하며 이로 인해 최종농산물 중 상대적인 잔류농약의 농도는 높아지거나 낮아질 수 있다. 이를 수치로 표시한 값을 농약 가공계수(processing factor)라 하며 농산물의 건조 및 가공 후의 농약 잔류량으로 건조 및 가공 전의 농약잔류량을 나누어 산출한다(Claeys 등 2011). 세계보건기구에서도 농약의 위해성을 평가할 때 섭취량을 정밀하게 측정하기 위하여 조리 및 가공과정에 의한 잔류량의 변화를 감안한 가공계수를 적용하는 것을 권장하고 있으며 건조농산물 및 가공식품 등의 농약잔류허용기준 설정에 기초 자료로 사용하고 있는 실정이다(FAO/WHO 2007). 가공계수의 적용은 개별 농산물과 농약을 대상으로 가공계수 산출 실험을 진행하거나 아니면 기존 문헌을 인용하여 가공계수를 사용하게 된다. Juraske 등(2009)은 기존 문헌을 참고하여 세척에 의한 가공계수는 0.31, 껍질제거는 0.17로 사용하기도 하였다. 가공계수를 고려하여 농산물 섭취량에 근거한 농약 위해성을 평가할 때 검출된 농약 평균잔류량에 가공계수를 곱하게 되며 이로 인해 평균잔류량은 감소하게 된다. 가공계수를 적용하여 imazalil에 대한 확률론적 위해 평가(신뢰구간 97.5%)에서 노출확률이 24%에서 1.6%로 감소하였다고 보고되었다(Juraske 등 2009). 많은 문헌 검색을 통해 시료의 수만 적절하게 확보된다면 다양한 식품가공처리에 의한 농산물 중 농약잔류량 변화에 대한 자료들을 메타분석이라는 통계기법을 이용하여 통합하고 일반화할 수 있으며 이는 보다 정확한 위해성 평가를 위한 가공계수를 산출하는데 참고자료로 활용될 수 있을 것이다. 또한 잔류농약과 식품 안전성에 대한 소비자의 이해를 돕는 자료로도 활용될 수 있을 것이다.

Literature Cited

- Abou-Arab, A. A. K. (1999) Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chem.* 65(4):509-514.
- Aguilera, A., A. Valverde, F. Camacho, M. Boulaid and L. Garcia-Fuentes (2014) Household processing factors of acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl and pyridaben residues in green beans. *Food Control.* 35(1):146-152
- Angioni, A., M. Schirra, V. L. Garau, M. Melis, C. I. G. Tuberoso and P. Cabras (2004) Residues of azoxystrobin, fenhexamid and pyrimethanil in strawberry following field treatments and the effect of domestic washing. *Food Addit. Contam.* 21(11):1065-1071.
- Athanasopoulos, P. E., C. Pappas, N. V. Kyriakidis and A. Thanos (2005) Degradation of methamidophos on soultanina grapes on the vines and during refrigerated storage. *Food Chem.* 91(2):235-240.
- Balinova, A. M., R. I. Mladenova and D. D. Shtereva (2006) Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food. *Food Addit. Contam.* 23(9):895-901.
- Baur, P., A. Buchholz and J. Schonherr (1997) Diffusion in plant cuticles as affected by temperature and size of organic solutes: similarity and diversity among species. *Plant Cell Environ.* 20:982-994.
- Bonnechere, A., V. Hanot, R. Jolie, M. Hendrickx, C. Bragard, T. Bedoret and J. V. Loco (2012a) Processing factors of several pesticides and degradation products in carrots by household and industrial processing. *J. Food Res.* 1(3):68-83.
- Bonnechere, A., V. Hanot, R. Jolie, M. Hendrickx, C. Bragard, T. Bedoret and J. V. Loco (2012b) Effect of household and industrial processing on levels of five pesticide residues and two degradation products in spinach. *Food Control.* 25(1):397-406.
- Boulaid, M., A. Aguilera, F. Camacho, M. Soussi and A. Valverde (2005) Effect of household processing and unit-to-unit variability of pyrifenoxy, pyridaben, and tralomethrin residues in tomatoes. *J. Agric. Food Chem.* 53(10):4054-4058.
- Byrne, S. L. and S. L. Pinkerton (2004) The effect of cooking on chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol levels in chlorpyrifos-fortified produce for use in refining dietary exposure. *J. Agric. Food Chem.* 52(25):7567-7573.
- Cabras, P., A. Angioni, V. L. Garau, E. V. Minell, F. Cabitza and M. cubeddu (1997) Residues of some pesticides in fresh and dried apricots. *J. Agric. Food Chem.* 45(8):3221-3222.
- Cabras, P., A. Angioni, V. L. Garau, M. Melis, F. M. Pirisi, F. Cabitza and M. Pala (1998a) Pesticide residues in raisin processing. *J. Agric. Food Chem.* 46(6):2309-2311.
- Cabras, P., A. Angioni, V. L. Garau, M. Melis, F. M. Pirisi, V. Brandolini, F. Cabitza and M. Cubeddu (1998b) Pesticide residues in prune processing. *J. Agric. Food Chem.* 46(9):3772-3774.
- Cabras, P., A. Angioni, V. L. Garau, M. Melis, F. M. Pirisi, F. Cabitza and M. Cubeddu (1998c) Pesticide residues on field-sprayed apricots and in apricot drying processes. *J. Agric. Food Chem.* 46(6):2306-2308.
- Cengiz, M. F., M. Certel and H. Gocmen (2006) Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary

- applications. *Food Chem.* 98(4):127-135.
- Cengiz, M. F., M. Certel, B. Karakas and H. Gocmen (2007) Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications. *Food Chem.* 100(4):1611-1619.
- Chavarri, M. J., A. Herrera and A. Arino (2004) Pesticide residues in field-sprayed and processed fruits and vegetables. *J. Sci. Food Agric.* 84(10):1253-1259.
- Chavarri, M. J., A. Herrera and A. Arino (2005) The decrease in pesticides in fruit and vegetables during commercial processing. *Int. J. Food Sci. Technol.* 40(2):205-211.
- Chen, X. J., Z. Y. Meng, P. Wang, C. L. Lu, Y. Z. Yang, L. Zhang, L. Liu and S. Chen (2015) Evaluation of household cleaning methods for reducing chlorantraniliprole residues on cowpea fruits. *J. Agric. Sci.* 7(9):129-137.
- Christensen, H. B., K. Granby and M. Rabolle (2003) Processing factors and variability of pyrimethanil, fenhexamid and tolylfluanid in strawberries. *Food Addit. Contam.* 20(8):728-741.
- Claeys, W. L., J. F. Schmit, C. Bragard, G. Maghuin-Rogister, L. Pussemier and B. Schiffers (2011) Exposure of several Belgian consumer groups to pesticide residues through fresh fruit and vegetable consumption. *Food Control.* 22(3-4): 508-516.
- FAO/WHO (2007) Pesticide residues in food 2007. Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues. Geneva, Switzerland.
- Fernandez-Cruz, M. L., M. Villarroya, S. Llanos, J. L. Alonso-Prados and J. M. Garcia-Baudin (2004) Field-incurred fenitrothion residues in kakis: comparison of individual fruits, composite samples, and peeled and cooked fruits. *J. Agric. Food Chem.* 52(4):860-863.
- Fernandez-Cruz, M. L., M. Barreda, M. Villarroya, A. Peruga, S. Llanos and J. M. Garcia-Baudin (2006) Captan and fenitrothion dissipation in field-treated cauliflowers and effect of household processing. *Pest Manag. Sci.* 62(11): 637-645.
- Guardia-Rubio, M., M. J. Ayora-Canada and A. Ruiz-Medina (2007) Effect of washing on pesticide residues in olives. *J. Food Sci.* 72(2):139-143.
- Han, Y., F. Dong, J. Xu, X. Liu, Y. Li, Z. Kong, X. Liang, N. Liu and Y. Zheng (2014) Residue change of pyridaben in apple samples during apple cider processing. *Food Control.* 37(1):240-244.
- Hassanzadeh, N., N. Bahramifar and A. Esmaili-Sari (2010) Residue contents of carbaryl applied on greenhouse cucumbers and its reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest household processing. *J. Sci. Food Agric.* 90(13):2249-2253.
- Hedges, L. V., J. Gurevitch and P. S. Curtis (1999) The meta-analysis of response ratios in experimental ecology. *Ecol.* 80(4):1150-1156.
- Hwang, K. W., W. S. Bang, H. W. Jo and J. K. Moon (2015) Dissipation and removal of the etofenprox residue during processing in spring onion. *J. Agric. Food Chem.* 63(30): 6675-6680.
- Juraske, R., C. L. Mutel, F. Stoessel, S. Hellweg (2009) Life cycle human toxicity assessment of pesticides: comparing fruit and vegetable diets in Switzerland and the United States. *Chemosphere.* 77(7):939-945.
- Kang, S. M. and M. G. Lee (2005) Fate of some pesticide during brining and cooking of Chinese cabbage and spinach. *Food Sci. Biotechnol.* 14(1):77-81.
- Keikotlhaile, B. M., P. Spanoghe and W. Steurbaut (2010) Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: a meta-analysis approach. *Food Chem. Toxicol.* 48(1):1-6.
- Kim, S. W., A. M. A. El-Aty, Md. M. Rahman, J. H. Choi, O. J. Choi, G. S. Rhee, M. I. Chang, H. J. Kim, M. D. N. Abid, S. C. Shin and J. H. Shim (2015a) Detection of pyridaben residue levels in hot pepper fruit and leaves by liquid chromatography-tandem mass spectrometry : effect of household processes. *Biomed. Chromatogr.* 29:990-997.
- Kim, S. W., A. M. A. El-Aty, Md. M. Rahman, J. H. Choi, Y. J. Lee, A. Y. Ko, O. J. Choi, H. N. Jung, A. Hacimuftuoglu and J. H. Shim (2015b) The effect of household processing on the decline pattern of dimethomorph in pepper fruits and leaves. *Food Control.* 50:118-124.
- Lee, H. D., O. J. You, Y. B. Ihm, H. Y. Kwon, Y. D. Jin, J. B. Kim, Y. H. Kim, S. S. Park, K. S. Oh, S. L. Ko, T. H. Kim, J. G. Noh, K. Y. Chung and K. S. Kyung (2006) Residual characteristics of some pesticides in/on pepper fruits and leaves by different types, growing and processing conditions. *Korean J. Pestic. Sci.* 10(2):99-106.
- Lee, M. G. (2001) Reduction of chlorpyrifos and fenitrothion residues in red pepper peel by washing and drying. *Food Sci. Biotechnol.* 10(4):429-432.
- Lee, M. G. and D. I. Jung (2009) Processing factors and removal ratios of select pesticides in hot pepper leaves by a successive process of washing, blanching and drying. *Food Sci. Biotechnol.* 18(5):1076-1082.
- Lentza-Rizos, C. and A. Balokas (2001) Residue levels of chlorpropham in individual tubers and composite samples of postharvest-treated potatoes. *J. Agric. Food Chem.* 49(2): 710-714.
- Li, L., G. Jinag, C. Liu, H. Liang, D. Sun and W. Li (2012) Clothianidin dissipation in tomato and soil, and distribution in tomato peel and flesh. *Food Control.* 25(1):265-269.
- Li, Y., B. Jiao, Q. Zhao, C. Wang, Y. Gong, Y. Zhang, W. Chen (2012) Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products. *Eur. Food Res. Technol.* 234(3):449-456.
- Liang, Y., W. Wang, Y. Shen, Y. Liu and X. J. Liu (2012) Effects of home preparation on organophosphorus pesticide residues in raw cucumber. *Food Chem.* 133(3):636-640.
- Pugliese, P., J. C. Molto, P. Damiani, R. Marin, L. Cossignani

- and J. Manes (2004) Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents in nectarines after non-toxic washing treatments. *J. Chromatogr. A.* 1050(2):185-191.
- Radwan, M. A., M. M. Abu-Elamayem, M. H. Shiboob and A. Abdel-Aal (2005) Residual behavior of profenofos on some field-grown vegetables and its removal using various washing solutions and household processing. *Food Chem. Toxicol.* 43(4):553-557.
- Ramezani, M. K. and D. Shahriari (2015) Dissipation behavior, processing factors and risk assessment for metalaxyl in greenhouse-grown cucumber. *Pest Manag. Sci.* 71(4):579-583.
- Randhawa, M. A., F. M. Anjum, A. Ahmed and M. S. Randhawa (2007) Field incurred chlorpyrifos and 3,5,6-trichlor-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables. *Food Chem.* 103(3):1016-1023.
- Rasmussen, R. R., M. E. Poulsen and H. C. B. Hansen (2003) Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Addit. Contam.* 20(11):1044-1063.
- Reiler, E., E. Jors, J. Balum, O. Huici, M. M. A. Caero and N. Cedergreen (2015) The influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk. *Sci. Total Environ.* 527:262-269.
- Soliman, K. M. (2001) Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation. *Food Chem. Toxicol.* 39(8):887-891.
- Valverde, A., A. Aguilera, M. Rodriguez, M. Boulaid and M. S. Begrani (2002) Pesticide residue levels in peppers grown in a greenhouse after multiple applications of pyridaben and tralomethrin. *J. Agric. Food Chem.* 50(25):7303-7307.
- Yang, A., J. H. Park, A. M. A. El-Aty, J. H. Choi, J. H. Oh, J. A. Do, K. S. Kwon, K. H. Shim, O. J. Choi and J. H. Shim (2012) Synergistic effect of washing and cooking on the removal of multi-class of pesticides from various food samples. *Food Control.* 28(1):99-105.
- Zhang, Z. Y., X. J. Liu and X. Y. Hong (2007) Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage. *Food Control.* 18(12):1484-1487.

식품가공처리가 농산물 잔류농약에 미치는 영향에 대한 메타분석

김남훈* · 박경애 · 정소영 · 조성애 · 김윤희 · 박혜원 · 이정미 · 이상미 · 유인실 · 정 권

서울특별시보건환경연구원 강북농수산물검사소

요 약 메타분석이라는 통계적 기법을 이용하여 일상생활에서 많이 사용되는 식품가공처리 (수돗물 세척, 껍질제거, 데치기 및 오븐건조)에 의한 농산물 중 농약 잔류량의 변화를 관찰한 기존의 문헌들이 제공하는 데이터들을 통계적으로 통합하고 정량화하는 작업을 수행하였다. 각 식품가공처리법의 가중평균 response ratio (R^*)를 살펴보면 껍질제거는 0.140, 데치기는 0.344, 오븐건조는 0.462 및 수돗물 세척은 0.522이었으며 껍질제거에 의해 농산물 중 잔류농약이 최대로 감소됨을 확인할 수 있었다. 수돗물 세척에 의한 12종 농약성분의 옥탄올물분배계수와 가중평균 response ratio (R^*)와의 상관분석을 실시한 결과, 피어슨상관계수는 $r=0.624$ ($p=0.03$)로서 양의 상관관계가 있음을 확인하였다. 본 연구결과는 보다 정확한 위해성 평가를 위한 가공계수를 산출하는데 참고자료로 활용될 수 있으며 또한 잔류농약과 식품안전성에 대한 소비자의 이해를 돕는 자료로도 활용될 수 있을 것이다.

색인어 메타분석, 식품가공, 잔류농약