



Research Article

Reduction effects of isoprothiolane during rice washing and cooking

쌀 세척 및 취반 방법에 따른 isoprothiolane의 감소 효과

Myunghoon Kim, Mihyun Cho, So Eun An, Moo-Hyeog Im*

김명헌 · 조미현 · 안소은 · 임무혁*

Department of Food Engineering, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

대구대학교 식품공학과

Abstract This study used gas chromatography combined with the microelectron capture detection method to determine the most effective washing and cooking methods for removing isoprothiolane from rice. The initial isoprothiolane concentrations in brown and polished rice, before washing, were 17.03 mg/kg and 1.67 mg/kg, respectively. Residual concentrations declined with more washing cycles (19.3-59.3% for brown rice; 43.1-66.5% for polished rice); and by increasing the temperature of the washing water from 5°C to 40°C (56.6-63.1% for brown rice; 67.1-74.9% for polished rice). Hand-washing samples using gentle stirring or harsh rubbing reduced pesticide concentrations by 63.1-71.6% for brown rice, versus 75.4-87.4% for polished rice. Reduction in isoprothiolane concentrations varied based on the rice cooker type and whether the rice was pre-soaked. Immediate cooking using an electric- or pressure-cooker showed 78.5% and 78.4% reduction in brown rice, compared with 94.0% and 94.0% for polished rice, respectively. Pre-cooking immersion for 30 min showed similar reductions of 83.4% and 83.4% in brown rice, versus 95.8% and 95.8% in polished rice. The results of this study suggest that the most effective method for removing residual isoprothiolane from both brown rice and polished rice was to wash six times (with vigorous rubbing during the 2nd and 3rd washing) in 7-fold water at 40°C, followed by immersion for 30 min before cooking. Regardless of the type of rice cooker, heating is sufficient to remove an average of 83.4% and 95.8% of isoprothiolane from brown rice and polished rice, respectively.

Keywords rice, isoprothiolane, washing, cooking, reduction effects



Citation: Kim M, Cho M, An SE, Im MH. Reduction effects of isoprothiolane during rice washing and cooking. Korean J Food Preserv, 30(3), 472-482 (2023)

Received: June 07, 2023
Revised: June 15, 2023
Accepted: June 16, 2023

*Corresponding author
 Moo-Hyeog Im
 Tel: +82-53-850-6537
 E-mail: imh0119@daegu.ac.kr

Copyright © 2023 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

쌀은 동남아시아 지역에서 처음 재배되어 우리나라를 비롯하여 아시아 지역에서 대부분 밥의 형태로 섭취하며 주식으로 삼고 있다(Kim 등, 2011). 쌀은 수확 후 정미기를 이용하여 알벼의 왕겨를 제거한 후 현미의 형태로 섭취하거나 쌀겨를 벗겨내어 백미의 형태로 섭취한다(Cho, 2006; Lee, 2008). 또한, 쌀은 체내 생리 대사에 큰 역할을 하는 단백질 이용률 및

소화 흡수율이 높으며, 필수아미노산 함유량이 많아 영양학적으로 우수하여 영양 부족 문제, 식량 확보 및 빈곤 퇴치에 중요한 역할을 한다(Emiko, 2001; Lee, 2008).

쌀의 재배 과정 중 사용되는 농약은 병·해충 방제, 잡초 방제, 품질 향상 및 생산량 증가 등을 위하여 농자재로서 중요한 역할을 하고 있으며, 생산비 절감 및 소요되는 노동력 절감으로 농업 과정에서 필수적인 요소이다(Kim 등, 2014). 그러나 일반적으로 소비자들은 농약에 의한 건강상의 위해, 식품 오염 및 환경 오염 등의 문제로 불안감을 가지고 있으나(Kang 등, 2015), 정부에서는 농약의 올바른 사용을 위하여 농작물별로 농약안전사용기준을 정하고, 농약 및 농산물에 대한 농약잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하여 안전하게 관리하고 있다(Kim, 2014; Kim, 2022). 우리나라 식품의약품안전처에서 식품에 대한 농약잔류허용기준을 abamectin 등 444종을 설정하였으며, 쌀에는 isoprothiolane 등 170종을 설정하여 관리하고 있다(MFDS, 2023b). Isoprothiolane 농약은 벼의 이삭마름병이나 도열병 등을 예방하는 데 사용되고 침투이행성 살균제로 알려져 있다(Kim, 2011; Lee, 2017). 국내에 유통되는 쌀 63건을 수거하여 분석한 결과 6건이 검출되었으며, 분석 대상 농약 209종 중 검출된 농약은 isoprothiolane으로 잔류량은 0.01-0.04 mg/kg이며(Kim 등, 2008), Kim 등(2011)은 쌀에 대한 110종 농약 잔류실태를 조사 결과, 69건의 쌀 시료 중 isoprothiolane 3건이 검출되어 4.3%의 검출률을 보였으며, 잔류량은 0.02-0.16 mg/kg으로 MRL 이하 수준의 농약이 검출된 것을 보고하였다.

유통되는 식품 중에 잔류되는 양은 인체에 직접적인 유해를 주지는 않지만, 소비자들에게 불안감을 줄 수 있으므로 식품에 잔류되는 농약의 저감화는 중요한 의미가 있다고 할 수 있다(Cho, 2022; Hwang, 2013; Kim, 2020). 따라서 농산물에 잔류된 농약을 제거하기 위한 세척 및 가공 방법에 관한 연구와 이에 대한 소비자들의 관심도 높아지고 있다(Kwak 등, 2019). 농약은 살포 시기와 종류에 따라 농산물에 잔류되는 양이 다르므로(Kwon, 2004; Ro, 2017), 실제 쌀의 세척 및 가공 방법에 따른 잔류량 변화를 조사하는 것이 쌀에 대한 안전성 확보에 중요한 기초자료가 될 것이다.

쌀 가공 방법에 따른 농약 잔류량에 관한 다양한 연구 결과를 살펴보면, Ro 등(2107)은 현미에 hexaconazole 살

균제를 안전사용기준보다 2배 높은 농도로 살포한 후 도정 과정에 따라 농약이 40-50% 제거됨을 확인하였으며, Cho와 Im(2022)은 현미와 백미에서 도정, 세척 및 취반에 따른 buprofezin 잔류량의 변화를 확인한 결과, 12분 도미 후 92.1%, 현미와 백미 모두 세척 횟수(1-5회)가 증가할수록 잔류량이 감소(21-67%)하였으며, 취반 후 감소율은 82-83%로 보고하였다. Hwang 등(2013)은 현미의 세척 횟수를 1, 3, 5 및 7회 달리하였을 때 fthalide는 9.7-24.3%, isoprothiolane은 18.5-46.0%의 감소율을 확인하였으며, 쌀을 취반하였을 때 phenthoate는 59% 제거되었다고 보고하였다(Kim 등, 1996). 이와 같이 쌀에 대한 가공 방법과 세척 횟수에 따른 농약 잔류량 변화 연구는 활발하게 이루어지고 있으나 쌀의 세척 방법 및 취반 과정에 따른 isoprothiolane 감소 효과에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구는 벼 재배 시 병·해충 방제에 사용되는 농약 중 국내 유통 쌀에 검출 이력이 있는 isoprothiolane 농약을 선정하여 쌀 취반 전 세척물의 비율, 횟수, 온도와 같은 다양한 세척 방법과 취반 시 쌀을 불린구와 불리지 않은 구를 각각 압력밥솥 및 전기밥솥을 이용하여 취반 과정 중 최적의 농약 제거 방법을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 2022년에 수확한 현미를 대구에서 구매하여 사용하였으며, isoprothiolane(Kemidas, Gunpo, Korea)은 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 농도의 표준물질을 구입하여 사용하였다. 전처리 과정에서 acetonitrile은 high-performance liquid chromatography(HPLC)용(J. T. Baker, Radnor, PA, USA) 용매를 사용하였고, sodium hydrogenate sesquihydrate(99%), sodium citrate(99%), magnesium sulfate(99.5%) 및 sodium chloride(99.5%)(Sigma-Aldrich, Maryland Heights, MI, USA)를 구매하여 사용하였다. 정제 과정에서 primary secondary amine(PSA) 및 C18(Agilent Technology, Santa Clara, CA, USA)을 구매하여 사용하였다.

2.2. 침지 시료

농약이 검출되지 않은 무농약 현미를 구매하여 쌀 세척

방법 및 취반 방법 전·후 농약 잔류량 변화를 확인하기 위하여 인위적으로 잔류허용기준보다 높은 수준으로 농약이 쌀에 잔류하도록 침지하였다. 침지 용액을 조제하기 위하여 isoprothiolane(40% 유제) 5 g과 물 50 L를 혼합하였다. 현미 20 kg을 침지 용액에 30초간 담근 후 물기를 제거하였으며, 건조기(KED-132A, Kiturami, Seoul, Korea)를 이용하여 30℃에서 3시간 동안 건조하였다. 백미는 건조된 현미를 정미기(DY-5000R, Dongyangcm, Yeongcheon, Korea)를 사용하여 12분 도미로 도정하여 백미 시료로 사용하였다.

2.3. 쌀 세척 및 가공 방법

2.3.1. 쌀 세척 방법

쌀 세척 과정에 따른 isoprothiolane 잔류량을 평가하기 위하여 쌀의 세척에 따른 잔류농약 연구를 참고 및 변형하여 사용하였으며(Han, 1999; Hwang, 2013; Kim, 1979; Kim, 1996), 세척물의 비율과 세척 횟수, 세척물의 온도 및 세척 방법으로 분류하였다.

첫째, 세척물의 비율과 세척 횟수는 쌀 200 g에 쌀 무게의 1.5배(300 mL), 2배(400 mL), 3배(600 mL), 5배(1,000 mL), 7배(1,400 mL) 물을 첨가하여 비율을 달리하였다. 손으로 원형을 그리며 10초 동안 17번 저어주는 것을 1회로 하고 한 회 세척이 끝나면 새로운 물을 첨가하였다. 세척 횟수는 모든 처리구에 대해 각각 3, 4, 5 및 6회로 하였으며 세척한 시료는 채를 이용하여 물을 제거한 후 잔류량을 분석하였다.

둘째, 세척물의 온도는 쌀 200 g에 물 온도를 5, 15 및 40℃로 달리하여 세척 효과가 우수하였던 방법인 쌀 무게의 7배 물을 첨가하여 6회 세척한 후 잔류량 비교 분석을 하였다.

셋째, 세척 방법은 쌀 200 g에 7배 물을 넣어 6회(10초간 17번) 손으로 원형으로 저어주는 구(A), A 방법 중 2회 세척 시 10초간 쌀을 손으로 비벼서 세척하는 구(B), B 방법 중 3회 세척 시 10초간 쌀을 손으로 비벼서 세척하는 구(C)로 달리하여 회별로 세척된 시료를 채취한 후 잔류농약을 분석하였다. 이때 세척물의 온도는 40℃로 고정하였다.

2.3.2. 취반 방법

쌀의 취반은 관련 연구를 참고하여 가정에서 사용하는 일반적인 방법을 사용하였다(Kim, 1991; Kim, 2017a; Kim,

2017b). 시료 세척 후 곧바로 취반한 구와 30분간 물에 불린 후 가공하는 구로 나누었으며, 압력밥솥과 전기밥솥을 이용하여 가공하였다. 현미와 백미를 각각 200 g에 세척 효과가 우수한 방법(7배 물, 6회 세척 중 2-3회 차에 손으로 비벼서 세척하는 C 방법)으로 세척한 후 쌀 무게의 1.5배의 물(300 mL)을 첨가하여 취반하였다. 현미와 백미의 취반은 전기밥솥(SB-56RC, Kitchenart, Incheon, Korea)과 압력밥솥(CRP-HD1010FI, Cuckoo, Yangsan, Korea)을 이용하여 40분간 가열 후 20분간 뜸을 들여 취반을 완료한 후 분석용 시료로 사용하였다.

2.4. 잔류농약 분석

잔류농약 분석은 식품공전의 [식품 중 잔류농약 시험법] 7.1.2.2. 다성분 시험법-제2법을 참조 및 변형하여 사용하였다(MFDS, 2023a). 시료 5 g을 50 mL 원심분리관에 칭량 후 증류수 10 mL를 넣고 혼합한 후 1시간 방치하였다. 이 시료에 acetonitrile 10 mL를 첨가하여 5분간 2,000 rpm으로 진탕한 후 4 g magnesium sulfate, 1 g sodium chloride, 1 g sodium citrate 및 0.5 g sodium hydrogen citrate sesquihydrate를 첨가하고 다시 3분간 2,000 rpm으로 진탕하여 추출하였다. 이 추출액을 원심분리(4℃, 4,000 rpm, 10 min)하여 상등액 1 mL를 취하고 150 mg magnesium sulfate, 25 mg PSA 및 25 mg C18을 첨가하여 30초간 vortexing 후 원심분리(2,000 rpm, 3 min)하였다. 원심분리한 상등액 500 μ L를 GC- μ ECD(7890A, Agilent Technologies, California, USA)를 사용하여 분석하였으며(Table 1), 잔류농약 감소율은 아래 식으로 계산하였다.

감소율(%) =

$$\frac{\text{가공 전 원료의 농약 잔류량(mg/kg)} - \text{가공 후 농약 잔류량(mg/kg)}}{\text{가공 전 원료의 농약 잔류량(mg/kg)}} \times 100$$

2.5. 분석법의 유효성 검증

잔류농약 분석법은 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission, Codex) 가이드라인(CAC/GL 40)(Codex, 2003)을 적용하여 시험법의 직선성(linearity), 검출한계(limit

Table 1. Analytical conditions of GC- μ ECD

Instrument	Agilent 7890A gas chromatograph equipped with μ ECD, USA
Column	HP-5 30 m length \times 250 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness
Temperature	Inlet 260 $^{\circ}$ C Oven 70 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 158 $^{\circ}$ C (3 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 185 $^{\circ}$ C \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 195 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (15 min) Detector 300 $^{\circ}$ C
Flow rate	Carrier gas (N ₂) 54 mL/min
Injection volume	1 μ L
Split ratio	50:1

of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 회수율(recovery) 및 재현성(reproducibility)에 대한 유효성을 검증하였다. 직선성은 표준용액을 acetonitrile에 희석하여 100 mg/L의 working solution을 제조하고, 이를 동일 용매로 희석하여 isoprothiolane을 7.5 mg/L 수준의 표준용액을 제조하여 검량선을 작성하였다. 검출한계와 정량한계는 크로마토그램상에서 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 각각 3 및 10 이상으로 하였다. 시험법의 재현성을 평가하기 위하여 각 시료의 대조구 시료에 분석대상 농약의 표준용액을 첨가하여 분석 후 회수율 시험을 수행하였다. 처리농도는 LOQ, LOQ의 10배 및 50배에 해당하는 농도로 각 시료에 3반복으로 수행하였으며, 회수율 결과의 평균과 변이계수(coefficient of variation, CV)를 산출하여 분석법의 유효성을 검증하였다.

2.6. 통계분석

본 연구의 실험 결과는 3회 반복 측정하여 평균과 표준편차로 나타내었으며, 통계처리는 Statistical Analysis System (SAS version 9.4)을 이용하여 분산분석(ANOVA)을 실시하였으며, 유의성 검정($p < 0.05$)은 Duncan의 다중검정법(Duncan's multiple range test)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석법 검증

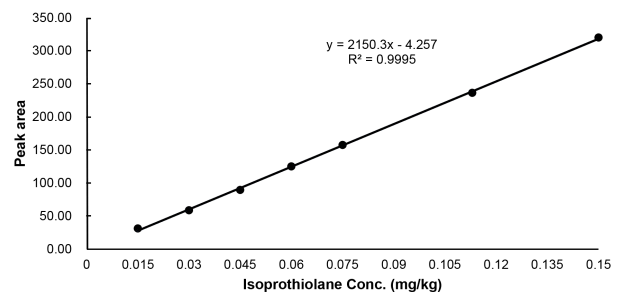
분석법의 유효성 검증을 위하여 isoprothiolane을

0.015, 0.03, 0.045, 0.06, 0.075, 0.113 및 0.15 mg/kg으로 조제하여 성분의 피크 면적으로부터 검량선을 작성하였다. 검량선의 회귀방정식은 $y = 2150.3x - 4.257$ ($R^2 = 0.9995$)로 직선성과 결정계수(coefficient of determination, R^2)는 0.999 이상으로 양호하였다(Fig. 1). Isoprothiolane의 머무름 시간은 21.4분이며(Fig. 2), 검출한계 및 정량한계는 각각 0.009 및 0.03 mg/kg이었다. 농약이 검출되지 않은 현미, 백미, 현미밥 및 백미밥을 이용하여 LOQ(0.03 mg/kg), LOQ의 10배(0.3 mg/kg) 및 50배(1.5 mg/kg) 수준의 회수율과 변이계수는 각각 LOQ 96.7-99.2%, LOQ의 10배 99.4-103.2% 및 LOQ의 50배 97.5-104.8%, 0.1-0.3, 0.7, 0.2 및 0.8, 1.4%로 국제식품규격위원회의 가이드라인의 회수율 허용 범위 70-110%, 변이계수 20% 이내를 만족하였다(Codex, 2003).

3.2. 세척 방법에 따른 농약 잔류량 비교

3.2.1. 세척물의 비율 및 세척 횟수에 따른 잔류량 비교

세척 과정 중 쌀 증량 대비 물의 비율과 세척 횟수를 달리하여 농약의 감소율을 알아보기 위하여 쌀 증량의 1.5, 2, 3, 5 및 7배 물을 첨가하고 세척 횟수를 3, 4, 5 및 6회로 달리하여 세척한 결과는 Fig. 3과 같다. 현미와 백미의 세척 전 isoprothiolane 초기 잔류량은 각각 17.03 및 1.67 mg/kg이었다. 물의 비율과 세척 횟수를 달리하였을 때 세척한 현미의 농약 잔류량은 1:1.5 비율로 3-6회 세척 시 13.75-11.44 mg/kg, 1:2(13.70-11.35 mg/kg), 1:3(12.96-10.63 mg/kg), 1:5(12.78-7.52 mg/kg) 및 1:7 비율은 12.39-6.94 mg/kg이었다. 백미의 경우 각 비율에서 0.92-0.64 mg/kg, 0.86-0.63 mg/kg, 0.93-0.64 mg/kg,

**Fig. 1.** GC- μ ECD calibration curve of isoprothiolane standard.

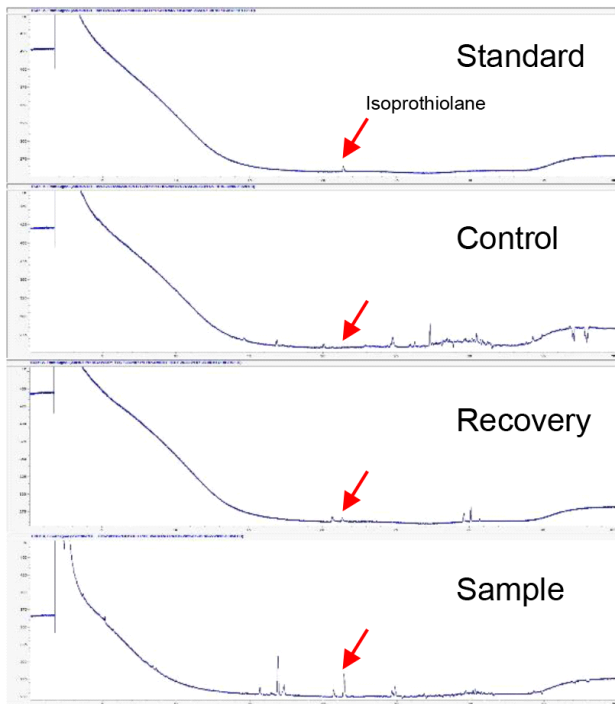


Fig. 2. Representative standard, control, recovery, and sample chromatograms of isoprothiolane.

0.87-0.59 mg/kg, 및 0.77-0.55 mg/kg이었다. 껍질이 있어 비교적 농약 잔류량이 높은 현미는 5배 이상의 물을 사용할 경우 잔류농약이 50% 이상 효과적으로 감소하였으며, 7배의 물로 6회 세척할 때 감소율이 59.3%로 세척 효과가 가장 높은 것으로 확인할 수 있었다. 백미는 도정 후 껍

질이 제거되면서 농약의 잔류량이 적어 세척물 양 증가에 따른 감소 효과는 큰 유의적인 차이가 없었으나 세척 횟수가 증가할수록 농약이 소폭 감소하는 것을 확인하였다. 세척 과정 중 농약의 log K_{ow}값이 3.5 이하인 농약은 친수성으로 세척에 의한 농약 저감의 중요한 요인이다(Turner, 2015; Zhao, 2014). 본 연구의 isoprothiolane은 침투성 농약이지만 log K_{ow}값이 2.8로 수용성 특징을 가지고 있어 세척물의 양과 세척 횟수가 증가함에 따라 농약의 감소율이 높아지는 것으로 판단된다.

Oh 등(2019)의 연구에서 세척 횟수에 따른 사과의 농약 감소율을 확인한 결과, log K_{ow}값이 3.5 이하인 acetamiprid 및 dinotefuran의 감소율은 각각 63.5 및 79.4%이었으며, log K_{ow}값이 3.5 이상인 tebuconazole과 pyraclostrobin의 감소율은 각각 9.0 및 12.4%로 상대적으로 수용성 농약이 더 높은 감소율을 나타내었다고 보고하였다. 세척에 따른 잔류농약 감소 효과는 농약의 log K_{ow}값이 낮은 수용성 물질일수록 감소율이 증가하였으며 본 연구 결과도 유사한 양상을 나타내었다. Cho와 Im(2022)은 현미 중량의 1, 1.5 및 2배 물을 첨가하여 15초 동안 손으로 10회 저어주며 총 3회 세척하여 잔류량을 비교한 결과 buprofezin 감소율은 40.5-46.2%이었으며, 또한 1-5회 세척 시 21.6-57.3% 감소함을 보고하였다. 따라서 물의 비율과 세척 횟수가 증가함에 따라 농약이 제거되었음을 확인하였으며, 이는 isoprothiolane 감소율이 물의 비율과 세척 횟수에 비례

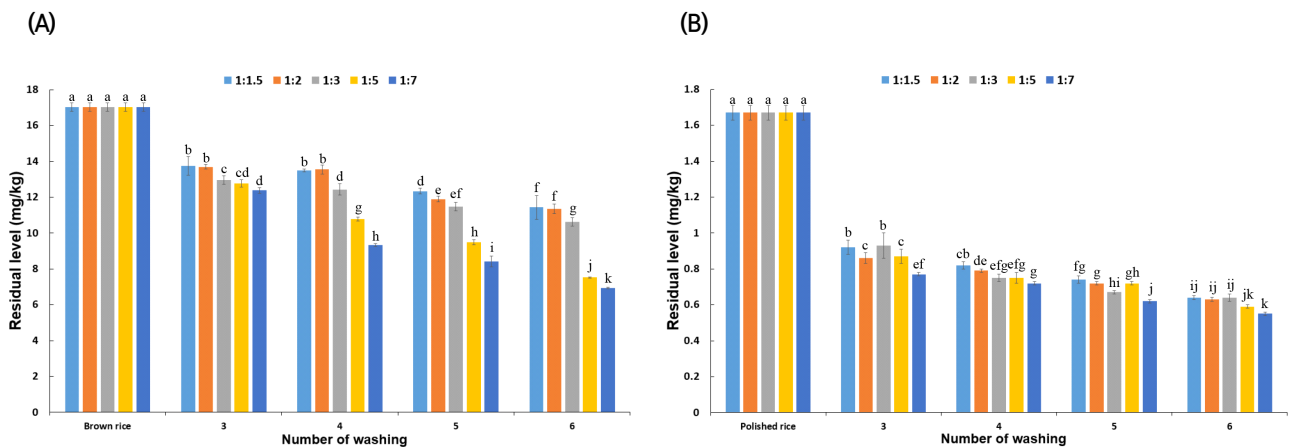


Fig. 3. Residual characteristics of isoprothiolane depending on number of washing and ratio of rice/water. (A) Brown rice, (B) polished rice 1.5, 2, 3, 5, and 7 fold of water was added to 200 g of sample for ratio of rice/water. Sample was washed 3, 4, 5, or 6 times. Values are mean±standard deviation (n=3).

적으로 증가한 본 연구의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

3.2.2. 세척물 온도에 따른 잔류량 비교

세척물 온도에 따른 잔류농약 제거율을 확인하기 위하여 물 온도를 5, 15 및 40℃로 다르게 한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이때 세척은 물 비율에 따른 세척 효과가 가장 우수하였던 쌀 대비 7배 물에 6회 세척하는 방법을 사용하였다. 현미의 농약 잔류량은 5℃의 물로 세척 시 7.40 mg/kg, 15℃에서 6.79 mg/kg 및 40℃에서 6.29 mg/kg으로 초기 잔류량 대비 56.6, 60.2 및 63.1%의 감소율을 확인하였다. 반면 백미의 경우 5℃에서 0.55 mg/kg, 15℃에서 0.53 mg/kg 및 40℃에서 0.42 mg/kg으로 각각 67.1, 68.3 및 74.9%의 감소율을 나타내었다. 현미와 백미 모두 세척물 온도가 증가할수록 잔류농약 제거에 효과가 있는 것으로 확인되었다.

Wang 등(2013)의 연구에서 물 온도를 20 및 40℃로 달리 하여 세척 시 방울토마토 중 chlorothalonil 및 chlorpyrifos 감소율을 확인한 결과, 물을 20℃로 세척 시 각각 22 및 52%, 40℃에서 50 및 62%로 물의 온도가 높아질수록 잔류농약 제거 효과가 우수한 것을 보고하였다. Park 등(2005)은 물의 온도에 따른 molinate의 휘산 특성을 확인한 결과, 물의 온도가 25℃일 때 3.2%, 35℃에서 14.6%로 온도가 10℃ 높음에 따라 약 4.6배 더 휘산하여 물의 온도가 증가할수록 잔류농약은 감소하는 것을 보고하였다. Hajšlová (1999)는 저온의 물로 세척하는 것보다 고온의 물로 세척시 잔류농약 제거에 더 영향을 미치며, 농약은 물의 온도와 분해 속도가 비례하여 농약 잔류량에 영향을 미치는 것으로 보고하였다(Jo, 2009; Ko, 1996). 이러한 연구 결과들은

본 연구 결과와 같이 쌀 세척시 물 온도가 상승함에 따라서 농약이 물에 용해되거나 휘산되는 비율이 상승되어서 농약 감소율이 높아지는 것으로 판단된다.

3.2.3. 세척하는 방법에 따른 잔류량 비교

쌀 세척 시 원형으로 저어주는 방법과 비벼서 세척하는 방법에 따른 잔류농약 감소를 확인한 결과는 Fig. 4와 같다. 이때 물 온도는 40℃로 하여 물 비율은 7배로 6회 세척하였다. 세척 방법을 A, B 및 C로 달리하여 현미를 A 방법을 이용하여 1-6회 세척 시 농약의 잔류량은 6.29-5.55 mg/kg(63.1-67.4%), B 방법은 6.29-5.38 mg/kg(63.1-68.4%), C 방법은 6.29-4.83 mg/kg(63.1-71.6%)이었다. 현미는 C 방법(A 방법 중 2, 3회 세척 시 손으로 비벼서 세척)으로 세척 시 잔류농약이 71.6% 감소하여 제거 효과가 가장 우수하였다. 백미의 경우에는 A 방법 세척 시 0.41-0.22 mg/kg, B는 0.41-0.20 mg/kg, C는 0.41-0.20 mg/kg으로 감소율은 각각 75.4-86.8, 75.4-87.4 및 75.4-87.4%로 세척 방법 간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 현미는 백미보다 세척 전 농약 잔류량이 10배 정도 표면에 잔류하고 있으므로 손으로 비벼서 세척할 경우 세척 효과가 크게 나타나지만, 백미는 12분 도미로 도정하는 과정 중 표면에 잔류된 대부분의 잔류농약이 제거되었으며, 쌀에 농약이 미량으로 침투되어 있으므로 마찰력이 있는 세척에도 큰 효과가 없었던 것으로 판단된다.

Cho와 Im(2022)은 현미와 백미의 buprofezin 초기 잔류량은 각각 21.80 및 1.73 mg/kg으로 세척 횟수가 1-5회 증가함에 따라 감소율은 21.6-57.3% 및 27.4-67.2%로 나타났으며, 백미의 경우 잔류량이 미량이므로 세척 과정에

Table 2. Residual characteristics of isoprothiolane during the washing process depending on water temperature

Water temperature (°C)	Brown rice		Polished rice	
	Residue level (mg/kg)	Mean±SD ¹⁾ % Loss ²⁾	Residue level (mg/kg)	Mean±SD % Loss
Initial concentration	17.03±0.24 ^a	-	1.67±0.04 ^a	-
5	7.40±0.29 ^b	56.6 ^c	0.55±0.00 ^b	67.1 ^c
15	6.79±0.12 ^c	60.2 ^b	0.53±0.01 ^b	68.3 ^b
40	6.29±0.02 ^d	63.1 ^a	0.42±0.01 ^c	74.9 ^a

¹⁾Mean ± SD (n=3).

²⁾[(Raw product residue - After processing residue) / Raw product residue] × 100.

^{a-d}Different superscript letters indicate statistical significance (p<0.05).

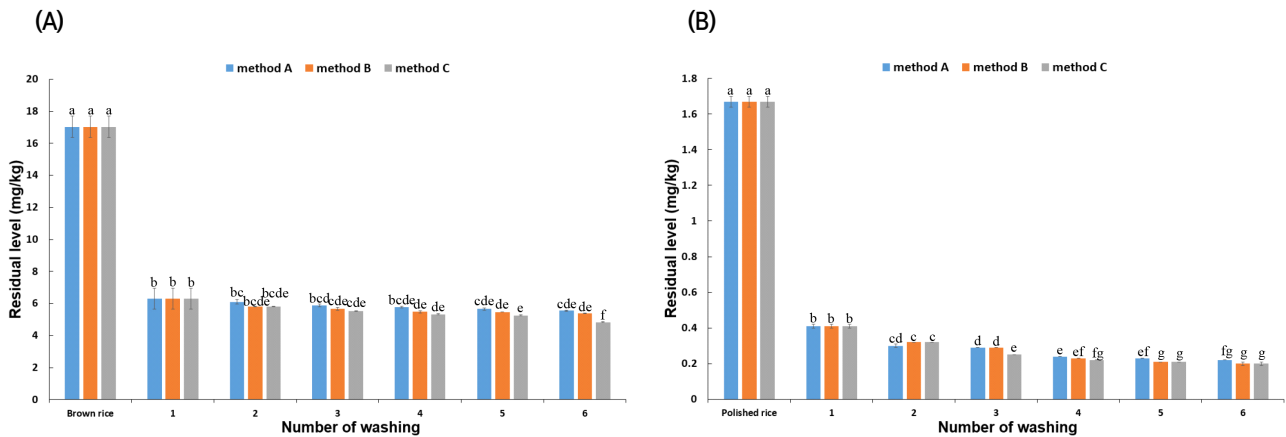


Fig. 4. Residual characteristics of isoprothiolane during the washing process according to washing methods (A) brown rice (B) polished rice. ■ method A: 200 g sample in 7 fold water for 6 times washing (10 sec/17 times with gentle circling per washing), ■ method B: the same as A except 10 sec hard scrubbing in 2nd wash, ■ method C: the same as A except 2 times hard scrubbing in 2nd and 3rd time. Values are mean±standard deviation (n=3).

서 농약이 소량 제거되어도 감소율이 비교적 높았으며, 이는 본 연구의 백미의 감소율이 현미보다 비교적 높은 경향과 유사한 것으로 보고하였다. Kim 등(1979)의 연구에서 7분 도미와 백미를 세척하였을 때, BHC 잔류량은 각각 0.053 및 0.029 mg/kg이며 감소율은 31 및 34%로 보고되었으며, 잔류량이 더 적은 백미는 세척 후 농약이 소량 제거되어도 감소율이 비교적 높게 나타나는 것으로 판단된다. 또한, 표면에 부착된 침투성 농약은 물리적인 처리에 의하여 효과적으로 제거할 수 있는 결과(Yoon 등, 1997)와 본 연구에서 현미를 세척할 때 손으로 비벼서 물리적인 세척을 가했을 때 농약의 감소 경향이 유사하였다. 따라서 현

미와 백미는 세척 과정에 의하여 농약 대부분 제거되었으며, 현미의 경우 물리적인 세척으로 농약이 더 효과적으로 감소하는 것으로 판단된다.

3.3. 취반 방법에 따른 농약 잔류량 비교

쌀의 취반 방법에 따른 농약의 감소 결과는 Table 3에 나타내었다. 현미를 세척하여 30분간 불린 후 압력밥솥과 전기밥솥으로 취반하였을 때 잔류량은 각각 2.82 및 2.83 mg/kg으로 83.5 및 83.4% 감소하였으며, 세척 후 즉시 취반하였을 때 3.67 mg/kg(78.4%) 및 3.66 mg/kg(78.5%)으로 감소하였다. 현미를 세척하였을 때 잔류량이 4.83

Table 3. Residual characteristics of isoprothiolane depending on cooking methods

Cooking method	Brown rice		Polished rice		
	Residue level (mg/kg)	Mean±SD ¹⁾ % loss ²⁾	Residue level (mg/kg)	Mean±SD % loss	
Initial concentration	17.03±0.66 ^a	-	1.67±0.03 ^a	-	
After washing ³⁾	4.83±0.03 ^b	71.6 ^c	0.20±0.00 ^b	87.8 ^c	
Soaking (30 min)	Pressure cooker	2.82±0.03 ^d	83.5 ^a	0.07±0.00 ^d	95.8 ^a
	Electric cooker	2.83±0.02 ^d	83.4 ^a	0.07±0.00 ^d	95.8 ^a
Non-soaking	Pressure cooker	3.67±0.04 ^c	78.4 ^b	0.10±0.00 ^c	94.0 ^b
	Electric cooker	3.66±0.03 ^c	78.5 ^b	0.10±0.00 ^c	94.2 ^b

¹⁾Mean of triplication concentration±standard deviation.

²⁾[(Raw product residue - After processing residue) / Raw product residue] × 100.

³⁾After washing method C (wash 6 times with vigorous rubbing during the 2nd and 3rd wash with 7-fold water of 40°C).

^{a-d}Different superscript letters indicate statistical significance (p<0.05).

mg/kg으로 감소율이 71.6%였으며, 취반하였을 때 농약 감소율은 78.4-83.4%로 취반 과정 중 가열에 의하여 농약 감소율이 높아지는 결과를 나타내었다. 백미의 경우는 세척 후 불린 후 취반하였을 때 잔류량은 밥솥 종류에 관계없이 0.07 mg/kg으로 초기 백미 잔류량 대비 95.8% 감소하였으며, 불리지 않고 즉시 취반한 경우 가공 방법에 관계없이 잔류량은 0.10 mg/kg(94.0%)으로 감소되었다. 백미를 세척하였을 때 잔류량이 0.20 mg/kg으로 감소율이 88.0%였으며, 취반하였을 때 농약 감소율은 94.0-95.8%로 취반 과정 중 가열에 의하여 농약이 90% 이상 감소하는 것으로 나타났다. 현미와 백미는 취반 시 압력밥솥과 전기밥솥을 이용한 가공 방법 간 유의차는 없었으며, 세척 후 30분간 불린 구가 불리지 않은 구보다 농약의 감소 효과가 높은 것으로 나타났다. 추가적으로 현미와 백미는 세척 후 가열 과정에 의하여 농약이 각각 평균 16.5 및 19.7% 이상 제거된 것으로 나타났다. 이 결과는 30분간 물에 담구어 쌀을 불리는 동안 잔류농약이 제거되었을 것으로 판단된다.

Hwang 등(2013)의 연구에서 백미를 30분간 불렸을 때 isoprothiolane 및 fthalide는 불리지 않은 대조구보다 각각 24.3 및 37.9% 더 제거되었으며, 취반하였을 때 농약의 감소율은 각각 66.0 및 79.0%로 세척 후 백미를 불린 후 취반 시 불리지 않은 구보다 제거 효과가 더 높은 것으로 보고하였다. Cho와 Im(2022)은 백미를 세척 후 30분간 불린 구와 불리지 않은 구를 각각 전기밥솥 및 압력밥솥으로 취반하였을 때, buprofezin 감소율은 밥솥 간에 유의차가 없었으나 30분간 불린 구가 불리지 않은 대조구보다 감소율이 유의적으로 높은 것을 나타내었다. 농약은 물과의 접촉 시간이 긴 불리는 과정에서 log K_{ow} 값이 낮을수록 물에 더 잘 녹으며(You 등, 2011), 농약의 물리·화학적 특성에 따라 취반 과정 중 수증기와 열 분해에 의해서 감소될 수 있는 것으로 보고하였다(Han과 Jo, 1999). 본 연구에서도 isoprothiolane은 30분간 불린 구가 불리지 않은 구보다 잔류량 감소 효과가 높았으며 또한 취반 과정에서 밥솥의 종류에 상관없이 열에 의해 농약이 더 많이 제거되는 경향을 나타내었다. Han과 Jo(1999)는 백미를 5회 세척 후 전기밥솥을 이용하여 취반하였을 때 captan, carbaryl, chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, fenitrothion, fenthion 및 phenthoate의 감소율은 각각 100, 91, 61,

53, 54, 47 및 50%로 보고하였다. Cho와 Im(2022)은 현미와 백미를 세척하여 취반에 의한 buprofezin 제거 효과를 조사한 결과, 농약은 각각 51.7- 55.5 및 82.3-88.0% 감소하였다. Captan, chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, fenitrothion 및 phenthoate의 증기압은 각각 $1.3 \text{ mPa}(25^\circ\text{C})$, $3 \text{ mPa}(25^\circ\text{C})$, $2 \text{ mPa}(20^\circ\text{C})$, $1.57 \text{ mPa}(25^\circ\text{C})$ 및 $5.3 \text{ mPa}(40^\circ\text{C})$으로(Turner, 2015) 휘발성이 높은 특성으로 취반 후 53-100%이었다. 그러나 휘발성이 낮은 carbaryl[$4.1 \times 10^{-2} \text{ mPa}(23.5^\circ\text{C})$], buprofezin[$4.2 \times 10^{-2} \text{ mPa}(20^\circ\text{C})$] 및 fenthion[$0.74 \text{ mPa}(20^\circ\text{C})$]의 취반 후 감소율은 각각 91, 88 및 47%로 증기압과 관계없이 높은 감소율을 나타내었다. 본 연구의 isoprothiolane은 증기압이 $4.93 \times 10^{-1} \text{ mPa}(25^\circ\text{C})$로 휘발성이 낮은 농약으로 현미 및 백미 취반 후 78.4-83.4 및 94.0-95.8% 감소하여 비휘발성 농약의 감소 경향과 유사하게 나타났다. 따라서 증기압과 관계없이 취반 과정 중 열처리에 의하여 농약이 상당량 제거된 것으로 판단된다.

결론적으로 현미는 40°C의 물을 7배 첨가하여 6회(2, 3회차는 손으로 비벼서 세척) 세척하였을 때 isoprothiolane은 71.6% 감소되었으며, 백미의 경우 현미와 동일한 방법으로 4회 세척할 경우 85.6% 제거되어서 감소율이 우수한 것으로 나타났다. 현미와 백미를 취반할 때 압력밥솥과 전기밥솥 간에 농약 감소율의 차이는 나타나지 않았으나, 세척 후 30분간 불렸을 때 농약 감소율은 각각 83.4 및 95.8%로 불리지 않은 구보다 감소 효과가 우수하였다.

4. 요약

본 연구는 쌀의 세척 및 취반 방법에 따른 isoprothiolane 잔류량을 GC- μ ECD를 이용하여 분석하였다. 세척 전 현미 잔류량은 17.03 mg/kg이었으며, 도정 후 백미는 1.67 mg/kg이었다. 세척 방법에서 물의 비율과 세척 횟수에 따라 현미와 백미의 isoprothiolane 잔류량은 19.3-59.3 및 43.1-66.5%이었으며, 세척물 온도가 5-40°C 증가할수록 현미는 56.6-63.1%, 백미는 67.1-74.9% 감소하였다. 세척 방법을 손으로 살살 휘젓거나 비비는 방법으로(A, B 및 C)로 달리하였을 때 현미의 농약 감소율은 63.1-71.6%, 백미는 75.4-87.4%이었다. 현미를 압력밥솥과 전기밥솥을

이용하여 즉시 취반하였을 때 농약은 78.4 및 78.5%, 백미의 경우 94.0 및 94.0%로 감소하였으며, 30분간 불린 후 취반하였을 때 잔류농약은 현미에서 83.4%, 백미는 95.8% 감소하였다. 따라서 현미와 백미의 잔류농약 감소를 위한 가장 효과적인 세척 및 취반 방법은 40℃ 물, 7배 물로 6회 (2, 3회 차는 손으로 비벼서 세척) 세척 후 30분간 물에 불리기이다. 밥솥의 종류에 관계없이 취반할 경우 현미는 평균 83.4%, 백미는 95.8% isoprothiolane이 효과적으로 제거되는 것을 확인하였다.

Acknowledgements

이 논문은 2020학년도 대구대학교 연구년 결과물로 제출됨.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Kim M, Cho M. Methodology: Kim M, Cho M. Formal analysis: Kim M, An SE. Validation: Kim M, An SE. Writing - original draft: Kim M. Writing - review & editing: Kim M, Im MH.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Myunghoon Kim (First author)

<https://orcid.org/0000-0003-3247-3139>

Mihyun Cho

<https://orcid.org/0000-0002-2935-7586>

So Eun An

<https://orcid.org/0009-0009-0111-2315>

Moo-Hyeog Im (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0001-9223-1196>

References

Cho M, IM MH. Residual characteristics of buprofezin during rice processing. *Korean J Food Preserv*, 29, 428-439 (2022)

- Cho SK. A study on accelerated solvent extraction method for analysis of pesticides in rice (*Oryza sativa* L.) using gas chromatography. MS Thesis, Chonnam National University, Korea, p 1-5 (2006)
- CODEX Alimentarius Commission. Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis (CAC/GL 40-1993). Food and Agriculture Organization, World Health Organization, Rome, Italy, p 24 (2003)
- Hajslova J. Pesticides. In: Environmental Contaminants in Food, Moffat CF, Whittle KJ (Editors), Sheffield Academic Press Ltd., Sheffield, UK, p 215-272.
- Han SH, Jo HB. Effect of storage temperature, washing and cooking on postharvest-treated pesticide residues in polished rice. *J Fd Hyg Safety*, 14, 9-16 (1999)
- Hwang LH, Kim AK, Jung BK, Lee JK, Shin JM, Park YH, Park HW, Kim MJ, Park KA, Yun ES, Kim MS. Removal of pesticides during washing and cooking of rice. *J Fd Hyg Safety*, 28, 31-35 (2013)
- Jo SA, Kim EH, Kim KS, Kim JH, Park SG. Change of the concentration of pesticide residues in pepper powder by storage temperature and storage period. *Korean J Pestic Sci*, 13, 127-132 (2009)
- Kang NS, Kin SC, Kang YJ, Kim DH, Jang JW, Won S, Hyun JH, Kim DG, Rhee GS, Shin YM, Joung DY, Kim SY, Park JY, Kwon KS, Ji YG. Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in domestic agricultural products. *Korean J Pestic Sci*, 19, 32-40 (2015)
- Kim HJ, Hwang KW, Sun JH, Lee TH, Jeong KS, Moon JK. Residual characteristics of insecticide flubendiamide in kale. *J Appl Biol Chem*, 65, 173-181 (2022)
- Kim HR, Kwon YH, Kim JH, Ahn BH. Quality analysis of diverse rice species for rice products. *Korean J Food Sci Technol*, 43, 142-148 (2011)

- Kim HY, Jeon YH, Hwang JI, Kim JH, Ahn JW, Chung DH, Kim JE. Monitoring of pesticide residues and risk assessment for cereals and leafy vegetables of certificated and general agricultural products. *Korean J Environ Agric*, 30, 440-445 (2011)
- Kim JA, Seo JA, Lee HS, Lim MH. Residual characteristics and processing factors of azoxystrobin during eggplant and lettuce processing. *J Appl Biol Chem*, 63, 51-60 (2020)
- Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, Kim NS, Kim HJ, Cho YJ, Jeong JY, Kim MK, Rhee GS. Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Koera-2013. *Korea J Appl Biol Chem*, 57, 235-242 (2014)
- Kim MJ, Lee KH, Kim HJ, Ko JY, Lee SK, Park HY, Sim EY, Oh SK, Lee CK, Woo KS. Quality and antioxidant characteristics of cooked rice influenced by the mixing rate of glutinous rice and cooking methods. *Korean J Crop Sci*, 62, 96-104 (2017a)
- Kim MJ, Lee KH, Ko JY, Kim HJ, Lee SK, Park HY, Sim EY, Cho DH, Oh SK, Woo KS. Effect of cooking methods on cooked and antioxidant characteristics of cooked mixed grain rice with added proso millet. *Korean J Food Nutr*, 30, 218-225 (2017b)
- Kim MR, Na MA, Jung WY, Kim CS, Sun NK, Seo EC, Lee EM, Park YG, Byun JA, Eom JH, Jung RS, Lee JH. Monitoring of pesticide residues in special products. *Korean J Pestic Sci*, 12, 323-334 (2008)
- Kim NH, Lee MG, Lee SR. Elimination of phenthoate residues in the washing and cooking of polished rice. *Korean J Food Sci Technol*, 28, 490-496 (1996)
- Kim SH, Kim YA. The sensory properties and lipid contents of cooked rices depending on the variety and cooker. *Korean J Soc Food Sci*, 7, 1-6 (1991)
- Kim YH, Kim HN, Kim SS, Lee SR. Elimination of BHC residues in the polishing and cooking processes of brown rice. *Korean J Food Sci Technol*, 11, 18-25 (1979)
- Ko BS, Jeon TH, Jung KS, Lee SK. Removal effects of organic-phosphorus pesticide residue in lettuce by washing methods. *Korean J Rural Med*, 21, 159-171 (1996)
- Kwak SY, Lee SH, Jeong HR, Nam AJ, Sarker A, Kim HY, Lim CU, Cho HJ, Kim JE. Variation of pesticide residues in strawberries by washing and boiling processes. *Korean J Environ Agric*, 38, 281-290 (2019)
- Kwon Hy, Kim Jb, Lee HD, Ihm YB, Kyung KS, Park IH, Choi J. Estimaes of pesticide residues in tomato varieties using ratio of surface area to weight. *Korean J Pestic Sci*, 8, 30-37 (2004)
- Lee BD, Eun JB. Rice processing in food industry. *Food Ind Nutr*, 13, 1-8 (2008)
- Lee YJ, Park MK, Kim KY, Park EM, Kang HG, Lim JH, Cho WH, Kim YH, Lee SY, Yong KC, Yoon MH. Monitoring and safety assessment of pesticide residues and sulfur dioxide on functional rice products. *J Food Hyg Saf*, 32, 493-499 (2017)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Korean food standard Codex multiresidue method-2. Available from: <http://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/>. Accessed Apr. 28, 2023a.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Pesticides MRLs in agricultural commodities. Available from: <http://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/>. Accessed Apr. 28, 2023b.
- Oh YJ, Hwang IS, Park SW, Choi GH, Ryu SH, Kwon HY, Hwang ES, Kim JH, Lee HS. Effects of chlorine dioxide solution on reduction of pesticide residues in the apple and perilla leaf. *Korean J Pestic Sci*, 23, 135-145 (2019)
- Onouki E. *Anythropology of Rice*. Sohwa, Seoul, Korea, p 20-76 (2001)
- Park BJ, Choi JH, Kim CS, Im GJ, Oh BY, Shim JH. Volatilization of molinate in paddy rice ecosystem and its concntration in air causing phytotoxicity

- to chili pepper. *Korean J Pestic Sci*, 9, 70-80 (2005)
- Ro JH, Lim SJ, Jin YD, Kim Db, Choi GH, Kim SS, Lee HW, Park JH. Residue patterns of hexaconazole, tricyclazole, etofenprox and imidacloprid in polished and unpolished rice. *Korean J Pestic Sci*, 21, 324-331 (2017)
- Turner JA. *The Pesticide Manual a World Compendium*. 17th ed, BCPC, Alton, Hampshire, UK, p 6-1147 (2015)
- Wang Z, Huang J, Chen J, Li F. Effectiveness of dishwashing liquids in removing chlorothalonil and chlorpyrifos residues of from cherry tomatoes. *Chemosphere*, 92, 1022-1028 (2013)
- Yoon CH, Park WC, Kim JE, Kim CH. Remocal efficiency of pesticide residues on apples by ultrasonic cleaner. *Korean J Environ Agric*, 16, 255-258 (1997)
- You YH, Lee YS, Kwon HJ. Reduction factors of pesticides with different physicochemical properties under washing and cooking conditions. *Korean J Food Sci Technol*, 43, 537-543 (2011)
- Zhao L, Ge J, Liu F, Jiang N. Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans. *Food Chem*, 150, 182-186 (2014)