국내산 인삼 가공과정 중 difenoconazole의 가공 및 감소계수 연구

김종걸 · 박홍열 · 양규완¹ · 김성수² · 권찬혁³ · 정연호⁴ · 허장현*

강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과, ¹(주)동부한농, ²한국인삼공사 안전성연구센터,
³식품의약품안전청, ⁴(재)홍천메디칼허브연구소

Processing and Reducing Factors of Difenonazole during Ginseng Processing

Jong-Geol Kim, Hong-Ryeol Park, Kyew-Wan Yang¹, Seong-Soo Kim², Chan-Hyuk Kwon³,
Yeon-Ho Jeong⁴, and Jang-Hyun Hur*

Division of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University

¹Fl. 19-20, Dongbu Finance Center

²Korea Ginseng Corp. Safety Research Center Analysis Department

³Korea Food and Drug Administration

⁴Hongcheon Institute of Medicinal Herb

Abstract This study was performed to acquire processing and reducing factors of difenoconazole during ginseng processing, and to establish the maximum residue limits of ginseng and its commodities. Difenonazole was used in two fields (*Wonju* and *Icheon*) containing 6 year old ginseng plants. The amount of residue at *Wonju* and *Icheon* were <LOQ (0.02 mg/kg) and <LOQ (0.02 mg/kg) for fresh ginseng, 0.04 and 0.10 mg/kg for dried ginseng, <LOQ (0.04 mg/kg) and 0.08 mg/kg for red ginseng, 0.07 and 0.36 mg/kg for ginseng alcohol extract, <LOQ (0.04 mg/kg) and <LOQ (0.04 mg/kg) for ginseng water extract, 0.08 and 0.18 mg/kg for red ginseng alcohol extract, and <LOQ (0.04 mg/kg) and <LOQ (0.04 mg/kg) for red ginseng water extract, respectively. These data were under MRLs notified by the KFDA. The processing factors were 3.55, 3.17, 10.78, 2.00, 6.45, and 2.00, respectively, and the reduction factors were 1.09, 1.02, 3.74, 0.73, 2.42, and 0.74, respectively.

Keywords: difenoconazole, processing factor, reduction factor

서 론

인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer)은 오갈피나물과(*Araliaceae*)인 삼속(*Panax*)에 속하는 다년생 초본 식물로서 한방에서는 간 보호 및 해독(1), 항피로(2), 항스트레스(3), 면역증진(4), 중추신경 흥분 작용(5), 항암(6), 항산화(7) 등 약리작용을 가지고 있어 그 뿌리를 인삼(*Ginseng, radix*)이라 하여 약용으로 사용하고 있다(8). *Panax*속 식물은 냉습한 낙엽성 산림지역으로 동계의 일정한 지온과 생장시기인 하계의 충분한 강우량 등이 유지되는 지역에서 생육할 수 있는 희귀한 약용작물로서 아시아권과 북미권에 소수의 종이 분포되어 있을 뿐 기타 지역에는 전혀 자생하고 있지 않다(9). 따라서 현재 한국의 고려인삼(*Panax ginseng*)을 포함하여 서양삼(미국삼, 화기삼, *Panax quinquefolium*), 전칠삼(삼칠삼, *Panax notoginseng*), 죽절삼(일본삼, *Panax japonicum*), 삼엽삼

(*Panax trifolium*), 히말라야삼(*Panax pseudoginseng*), 베트남삼(*Panax vietnamensis*) 등 7개의 종만이 알려져 전 세계적으로 유통되고 있다. 그 중 한국의 고려인삼(*Panax ginseng*)은 말리지 않은 수삼 외에도 가공방법에 따라 홍삼, 건삼(백삼), 태극삼, 인삼 및 홍삼 농축액 등으로 가공되어 유통되고 있다(10).

인삼은 일반작물과는 달리 비교적 낮은 광도의 빛만을 필요로 하는 반음지성 다년생 작물로서 해가림시설에서 4년에서 6년간 생육하기 때문에 내비, 내병성에 약해 연작에 의한 병충해가 많은 작물이다. 특히 연작 시 잣빛공팡이병, 점무늬병, 탄저병, 뿌리 썩음병, 모잘록병 및 역병 등 병해 발생율이 높고, 생리장해로 인해 생산량 및 품질저하 등의 피해가 큰 것으로 보고되고 있으며(11,12), 병충해 역시 발생된 후의 구제가 다른 작물에 비해 어려워 효과적인 방제를 위해서는 전적으로 농약에 의존하고 있는 실정이다(13). 이를 관리하기 위해 국내에서는 식품의약품안전청에서 1996년 인삼 중 농약 11종에 대해서 기준을 설정한 이래로 현재까지 인삼의 가공과정에서 변화되는 농약의 감소율 및 GAP자료에 근거하여 수삼 및 인삼 가공품 중 59종의 농약에 대한 기준을 설정하여 관리하고 있으며(14), 세계적으로도 미국, 유럽, 일본 등 여러 국가에서 인삼 중 농약잔류허용기준을 설정되어 있다. 그러나 식약청 고시를 통해 지속적으로 인삼 중 농약잔류허용기준을 설정하고 있음에도 불구하고 기준이 설정되어 있는 농약은 59종에 불과하며 이 중 수삼, 건삼, 홍삼 및 농축액에

*Corresponding author: Jang-Hyun Hur, Division of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon 200-701, Korea
Tel: 82-33-257-6441

Fax: 82-33-241-6640

E-mail: jhhur@kangwon.ac.kr

Received January 5, 2011; revised April 21, 2011;

accepted April 22, 2011

대해서 각각 기준이 설정되어 있는 농약은 22종 정도뿐이다. 또한 국외적으로는 국가별 농약 잔류허용기준이 상이하고 국가 간 무역 마찰 시 기준이 될 수 있는 국제적기준이 아직 인삼에 설정되어 않아 이로 인한 피해가 우려되고 있는 실정이다.

일반적으로 인삼은 원료상태에서 그대로 섭취하는 것도 있으나 저장, 가공, 조리 과정을 거쳐 섭취하는 비율이 높는데, 이 같은 과정에서 잔류농약은 그대로 잔류하거나 농축되기도 하지만 감소하는 경우가 많다. 따라서 합리적인 농약잔류허용기준 설정을 위해서는 가공 과정에 따른 농약 잔류량을 변화를 고려해야 하며, 이를 위해 가공계수 및 감소계수가 중요한 요소 중 하나로 사용되고 있다. 국제적으로 Codex, FAO, WHO 등에서도 가공계수 및 감소계수의 중요성을 인식하고 이에 대한 지침을 설정하여 연구 자료의 수집, 정리를 활발하게 하고 있다(15). 현재 국내에서도 농약잔류허용기준 설정 시 건조 등의 과정으로 인하여 수분이 변화된 경우에는 수분 함량을 고려하여 적용하고 있고(14), 인삼의 경우 최근 식품의약품안전청에서 가공계수와 감소계수에 대한 연구사업을 진행하고 있으나 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 강원도 원주와 경기도 이천의 6년근 인삼 포장에 difenoconazole을 살포한 후 인삼 가공단계 별 농약의 잔류량, 가공계수 및 감소계수를 산출하였고 그 결과를 인삼 중 농약 관련기준의 제·개정과 안전성 확보를 위한 기초자료로 사용하고자 한다.

재료 및 방법

분석대상 농약 및 약제처리

본 연구에 사용한 농약은 인삼에 등록된 약제 중 대표적으로 사용되고 있는 살균제인 difenoconazole로 분석용 표준품은 제조업체로부터 구입하였다. 김량선 작성 및 회수를 실험에 사용한 농약표준품은 순도 98.8%의 Dr. Ehrenstorfer(Augsburg, Germany) 제품을 사용하였으며, difenoconazole의 이화학적 성질은 Table 1과 같다. 시험포장은 2개 지역(포장 1, 강원도 원주시 소초면 교항리; 포장 2, 경기도 이천시 울면 월포리)에서 difenoconazole의 사용이력이 없는 6년근 인삼 재배포장을 임대하였다. 시험구의 최소단위는 칸(2m×1m/칸)으로 포장 별 각각 37칸, 38칸을 시험구로 사용하여 관행농법으로 재배하였으며, 시험기간 중 병해충 방제를 위하여 다른 방제 약제는 사용하지 않았다. 약제처리는 difenoconazole 10% 액상수화제(푸름이®, Dongbu Hitek, Seoul, Korea)로 농약사용지침서의 안전사용기준(16)에 준하여 2008년 8

월 21일을 시작으로 9월 30일 까지 시험구에 살포하였으며 처리 방법은 Table 2와 같다. 시료수확은 2008년 10월 14일 수확하였으며 채취된 시료는 흙을 제거한 후 처리구별로 실험실로 운반하였으며, 실험실내에서 처리구별로 수삼 분석시료와 가공품(건삼, 홍삼, 인삼농축액 및 홍삼농축액) 제조를 위한 양을 산출하여 구분하였다.

가공방법

수확된 수삼은 KT&G 중앙연구소의 협조를 받아 각 처리구 별로 건삼, 홍삼, 인삼 농축액, 홍삼 농축액으로 가공하였다. 특히 농축액의 경우 시중에서 알코올과 물로 추출된 제품이 판매되고 있어 알코올 농축액과 물 농축액 시료를 각각 제조하였다. 건삼은 수삼을 치미, 세척 후 60°C의 열풍기(OF-1300DS, Jeio Tech, Daejeon, Korea)로 수분함량 14% 이하가 될 때 까지 건조하여 제조하였다. 홍삼은 수삼을 치미, 세척 후 증삼설비(Boah Machinery Co. Ltd., Bucheon, Korea)를 이용하여 98°C의 증기로 3시간 정도 증가하여 65°C의 열풍기(OF-1300DS, Jeio Tech)로 수분함량 50-55%가 될 때 까지 1차 건조한 후, 건조된 시료 중 홍미삼(잔뿌리)을 제거한 후 수분함량 14% 이하까지 일광으로 2차 건조하여 제조하였다. 알코올 농축액은 건삼과 홍삼을 1cm 내로 세절 후 마쇄하여 70% ethanol(Daehan Ethanol Life Co., LTD., Seoul, Korea)로 환류추출기(KMC-1205WP-O, Vision Scientific, Bucheon, Korea)를 이용하여 70°C의 수욕 상에서 6시간 씩 환류냉각 하면서 3회 반복 추출 하였다. 추출된 여액을 농축기(R151, Büchi, Flawil, Switzerland)를 이용하여 60°C 수욕 상에서 농축하여 65°Bx의 인삼 및 홍삼 알코올 농축액을 제조하였다. 물 농축액은 건삼과 홍삼을 1cm 내로 세절 후 마쇄하여 물(증류수)로 환류추출기(KMC-1205WP-O, Vision Scientific)를 이용하여 85°C의 수욕 상에서 6시간 씩 환류냉각 하면서 3회 반복 추출한 후 추출된 여액을 농축기(R151, Büchi)를 이용하여 60°C 수욕 상에서 농축하여 72°Bx의 인삼 및 홍삼 물 농축액을 제조하였다(Fig. 1).

시료전처리 및 기기 분석조건

수삼은 시료 20g에 acetonitrile(Merck, Whitehouse Station, NJ, USA) 100 mL를 가하여 시료균질화기(AM-10, Nissei, Nihonseiki Kaisha Ltd., Tokyo, Japan)에서 약 3분간 8,000 rpm으로 균질화하였으며, 건삼 및 홍삼은 시료 10g에 증류수(Merck) 30 mL를 넣어 10분 동안 습윤 시킨 후 acetonitrile 100 mL를 가하여 진탕기(Lab. Companion IS-971R, Jeio Tech)에서 약 1시간, 250 rpm으로 균질화 하였다. 인삼 및 홍삼 농축액은 시료 10g에 증류수

Table 1. Physicochemical properties of difenoconazole

Chemical structure	Formula	K _{ow} LogP	M.W.	M.p. (°C)	B.p. (°C)	Activity
C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	4.4	406.3	82-83	220 (0.03 mmHg)	fungicide (triazole)

Table 2. Treatment of difenoconazole in ginseng

Pesticide	A.I. ¹⁾ contents & formulation	Spray day before harvest	Spray interval	Times of spray
Difenoconazole	10% SC ²⁾	Before 14 days	10 days	5

¹⁾Active ingredient

²⁾Suspension concentrate

Fig. 1. Processing of ginseng commodities.

50 mL를 넣어 완전하게 녹인 후 acetonitrile 100 mL와 celite 545(Yakuri Pure Chemical Co., Ltd., Kyoto, Japan) 10 g을 가하여 시료균질화기에서 약 1시간, 250 rpm으로 균질화 하였다. 각 균질화 된 시료는 celite 545층이 있는 Whatman filterpaper(No. 42, Whatman Plc., Kent, UK)를 통과시켜 흡인 여과하였으며, 50 mL의 acetonitrile로 용기 및 잔사를 씻어 여액과 합하였다. 여과액 중 acetonitrile을 진공회전증발농축기(Eyela NE-1001, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 감압유거한 후 sodium chloride(Showa Chemicals Inc., Tokyo, Japan)를 포화시킨 식염수 50 mL, 증류수 500 mL를 첨가하여 dichloromethane(Junsei Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan) 50 mL로 2회 분배하였다. Dichloromethane 분배액을 sodium sulfate anhydrous(Junsei Chemical Co., Ltd.)로 탈수하여 dichloromethane을 진공회전증발농축기를 사용하여 감압 유거하였으며, 농축잔류물을 *n*-hexane(Merck) 4 mL로 재 용해하였다. 130°C에서 5시간 이상 활성화시킨 silica gel(0.2-0.5 mm, Merck) 5 g, sodium sulfate anhydrous 3 g 및 seasand(15-20 mesh, Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd.) 3 g이 건식 충전 된 glass column(Ø 14.6 mm×400 mm)에 *n*-hexane 50 mL로 pre-washing 한 후 상기 시료 4 mL를 glass column에 loading하고, *n*-hexane/acetone(Merck)(90/10, v/v) 혼합용매 50 mL와 *n*-hex-

ane/acetone(70/30, v/v) 혼합용매 15 mL를 연속으로 흘려 세정하였다. 이 후 *n*-hexane/acetone(70/30, v/v) 혼합용매 45 mL를 이용하여 difenoconazole을 용출시켜 진공회전증발농축기를 사용하여 감압 농축하였으며, 농축잔류물은 acetone 4 mL로 재 용해하여 GLC/ECD로 정량분석(Table 3)하였다. 이 후 difenoconazole의 확인을 위하여 GC/MSD SIM mode로 정성분석(Table 4)하였다.

회수율 실험

회수율 시험은 LOQ, LOQ×10, MRL 수준 또는 LOQ×50의 3 수준으로 실시하였으며, 무처리구 시료에 각 수준으로 difenoconazole을 처리한 후 균일하게 혼합하여 30분간 방치한 후, 상기의 시료분석과정과 동일한 방법으로 수행하여 회수율을 산출하였다.

가공계수 및 감소계수 산출

수삼 및 가공품의 difenoconazole을 분석하여 잔류량을 산출하고 가공품의 잔류량을 수삼의 잔류량으로 나누어 가공계수를 산출하였다. 또한 각 시료의 수분함량을 고려하여 건조무게기준으로 잔류농약의 절대량으로 환산한 수삼의 잔류량과 가공품의 잔류량을 통해 가공단계에 따른 감소계수를 산출하였으며 수분함량은 식품공전의 105°C 상압가열 건조법으로 측정하였다.

Table 3. GC/ECD operating conditions for difenoconazole

Instrument	GC-2010 Gas Chromatograph, Shimadzu, Japan	
Detector	Electron Capture Detector (ECD)	
Column	HP-5 (15 m×0.53 mm×2.65 µm), Agilent, USA	
Temperature	Column oven	Initial 180 (2 min hold)→ Increased at 10°C/min to 270°C (7 min hold)
	Injection port	250°C
	Detector block	320°C
Gas flow rate	2.5 mL/min, split ratio (5:1)	
Injection volume	1.0 µL	

Table 4. GC/MSD operating conditions for difenoconazole

Instrument	HP 7890A Gas Chromatograph, Agilent, USA	
Detector	5975C Mass Selective Detector (MSD), Agilent, USA	
Column	HP-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 µm), Agilent, USA	
Temperature	Column oven	Initial 180 (2 min hold)→ Increased at 10°C/min to 270°C (7 min hold)
	Injection port	250°C
	Detector block	320°C
Gas flow rate	1.2 mL/min, split ratio (3:1)	
MSD condition	Ion source	EI, 70 eV
	Ion source temperature	230°C
	SIM mode	202, 265, 323 m/z
Injection volume	1.0 µL	

Table 5. Recoveries and limit of quantification for difenoconazole

Matrixes		Fortification level (mg/kg)	Recoveries (%)		LOQ ¹⁾ (mg/kg)
			Wonju	Icheon	
Fresh ginseng		0.02	99.4±2.1 ²⁾	78.5±7.6	0.02
		0.20	88.4±1.2	84.7±2.1	
		1.00	106.8±1.6	99.6±1.8	
Dried ginseng		0.04	98.1±4.1	99.2±2.8	0.04
		0.40	83.4±1.4	99.9±2.2	
		0.50	106.9±1.1	89.8±2.1	
Red ginseng		0.04	88.6±4.6	74.7±2.0	0.04
		0.40	97.2±2.5	97.1±4.4	
		0.50	80.0±1.7	81.8±1.2	
Ginseng extract	EtOH extract	0.04	102.2±3.4	84.9±6.1	0.04
		0.40	91.5±4.7	87.3±1.7	
		0.5	84.4±6.2	83.9±3.5	
	Water extract	0.04	102.7±2.8	76.7±3.8	0.04
		0.40	70.2±0.3	77.6±2.6	
		2.00	87.5±0.7	79.4±0.5	
Red ginseng extract	EtOH extract	0.04	78.5±5.4	99.6±3.3	0.04
		0.40	72.7±1.3	92.8±0.3	
		2.00	93.5±0.8	79.9±0.1	
	Water extract	0.04	78.1±1.1	101.1±2.9	0.04
		0.40	79.5±1.4	81.8±0.8	
		2.00	94.2±2.0	74.6±0.5	

¹⁾Limit of quantification²⁾Average±SD

1) 가공계수(Processing factor, wet basis)

=인삼 가공품의 농약잔류량(mg/kg)/수삼의 농약 잔류량(mg/kg)

2) 감소계수(Reduction factor, dry basis)

=인삼 가공품의 건물기준 농약잔류량(mg/kg)/수삼의 건물기준 농약잔류량(mg/kg)

3) 건물기준 농약잔류량(mg/kg)

=인삼 가공품의 농약잔류량×100/100-수분함량

결과 및 고찰

분석법의 회수율

분석법의 적합성을 판단하기 위해 수삼, 건삼, 홍삼, 인삼 알코올 농축액, 인삼 물 농축액, 홍삼 알코올 농축액 및 홍삼 물 농축액 중 회수율 실험을 상기 분석법에 준하여 수행한 결과 전체적인 회수율 범위는 70.2-106.9% 이었다(Table 5).

인삼 및 인삼 가공품 중 difenoconazole의 잔류량

국내 인삼 주산지 중 강원도 원주와 경기도 이천의 6년근 인삼 포장에 difenoconazole을 농약사용기준에 준해 살포하여 재배된 수삼과 이를 원료로 가공된 건삼 홍삼, 건삼 알코올 농축액, 건삼 물 농축액, 홍삼 알코올 농축액 및 홍삼 물 농축액을 분석한 결과 및 대표적인 크로마토그램은 Table 6, Fig. 2, Fig. 3과 같았다.

수삼 중 difenoconazole의 잔류량은 원주와 이천에서 모두 LOQ (0.02 mg/kg) 미만으로 검출되었으며, 건삼은 각각 0.04±0.00, 0.10±0.00 mg/kg, 홍삼은 각각 LOQ(0.04 mg/kg) 미만, 0.08±0.00 mg/kg, 인삼 알코올 농축액은 각각 0.07±0.00, 0.36±0.01 mg/kg, 인

Table 6. Residual amount of difenoconazole in fresh ginseng and its commodities

Sites	Ginseng	Dried ginseng	Red ginseng	Ginseng extract		Red ginseng extract	
				EtOH	Water	EtOH	Water
Wonju	<LOQ	0.04±0.00 ¹⁾	<LOQ	0.07±0.00	<LOQ	0.08±0.00	<LOQ
Icheon	<LOQ	0.10±0.00	0.08±0.00	0.36±0.01	<LOQ	0.18±0.00	<LOQ
MRL ²⁾ (mg/kg)	0.2	0.2	0.2	1.0	1.0	0.5	0.5

¹⁾Average±SD²⁾Maximum Residue Limit recommended by KFDA

Fig. 2. GC/ECD typical chromatograms of difenoconazole in fresh ginseng and its commodities. A: Standard (difenoconazole), B: Control (fresh ginseng), C: Treated fresh ginseng, D: Control (dried ginseng), E: Treated dried ginseng, F: Control (red ginseng), G: Treated red ginseng, H: Control (ginseng EtOH extract), I: Treated ginseng EtOH extract, J: Control (ginseng water extract), K: Treated ginseng water extract, L: Control (red ginseng EtOH extract), M: Treated red ginseng EtOH extract, N: Control (red ginseng water extract) and O: Treated red ginseng water extract.

삼 물 농축액은 모두 LOQ(0.04 mg/kg) 미만, 홍삼 알코올 농축액은 각각 0.08±0.00, 0.18±0.00 mg/kg, 홍삼 물 농축액은 모두

Fig. 3. GC/MSD typical chromatograms of difenoconazole in fresh ginseng and its commodities. A: GC/MSD spectrum of difenoconazole and B: Typical chromatograms of difenoconazole by GC/MSD SIM mode. (1) Standard (difenoconazole), (2) Fresh ginseng, (3) Dried ginseng, (4) Red ginseng, (5) Ginseng EtOH extract, (6) Ginseng water extract, (7) Red ginseng EtOH extract and (8) Red ginseng water extract.

LOQ(0.04 mg/kg) 미만으로 검출되었다. 잔류량 결과를 살펴보면 대체로 원주보다 이천 시료의 잔류량이 높은 경향을 나타내었는데 이는 원주토양의 유기물 함량이 2배 이상 높고 양토인 이천 토양보다 원주토양의 경우 상대적으로 모래(sand)의 함량이 높고 실트(silt)와 점토(clay)의 함량이 낮은 양질사토라는 점이 크게 작

Table 7. Water contents of the fresh ginseng and its commodities (unit: %)

Sites	Ginseng	Dried ginseng	Red ginseng	Ginseng extract		Red ginseng extract	
				EtOH	Water	EtOH	Water
Wonju	64.22±0.53 ¹⁾	4.62±0.36	12.65±0.47	24.17±0.11	14.74±0.08	25.45±0.17	16.36±0.17
Icheon	73.83±0.50	8.47±0.34	10.50±0.35	21.73±0.10	18.71±0.43	24.26±0.32	20.39±0.04

¹⁾Average±SD

Table 8. Processing factors of difenoconazole in fresh ginseng and its commodities

	Ginseng	Dried ginseng	Red ginseng	Ginseng extract		Red ginseng extract	
				EtOH	Water	EtOH	Water
Minimum	1.00	2.00	2.00	3.23	2.00	3.65	2.00
Maximum	1.00	5.16	4.54	18.50	2.00	9.45	2.00
Average	1.00	3.55±1.38 ¹⁾	3.17±1.21	10.78±7.30	2.00±0.00	6.45±2.76	2.00±0.00

¹⁾Average±SD

Table 9. Reduction factors of difenoconazole in fresh ginseng and its commodities

	Ginseng	Dried ginseng	Red ginseng	Ginseng extract		Red ginseng extract	
				EtOH	Water	EtOH	Water
Minimum	1.00	0.75	0.82	1.71	0.62	1.75	0.63
Maximum	1.00	1.42	1.28	5.95	0.84	3.14	0.86
Average	1.00	1.09±0.27 ¹⁾	1.02±0.21	3.74±2.06	0.73±0.11	2.42±0.63	0.74±0.11

¹⁾Average±SD

용했을 것으로 판단된다(17-19). 또한 수삼에서 difenoconazole의 초기 잔류량이 LOQ 미만인 낮은 수준의 잔류량을 보였다. 이는 농약 살포 시 농약사용지침서에 따라 경영살포를 하였기 때문에 잎에 살포된 농약이 토양으로 흘러내려 토양 속 수삼뿌리 부분까지 직접 도달한 양이 매우 적었고 difenoconazole이 침투성 농약이지만 경영을 통하여 지하 뿌리에 이행된 양이 적었기 때문이라고 판단된다. Difenoconazole은 수삼에서 가공품으로 가공이 진행 되면서 잔류량 이 증가하는 경향이 나타났다. 그 중 홍삼의 경우 건삼에 비해 잔류량이 약 1-1.25배 정도 잔류량이 낮았는데, 이 같은 결과는 홍삼 가공상의 특징으로 98의 스팀을 3시간 증자하는 과정과 60의 열풍건조 외에도 약 1달 정도의 태양광 건조과정을 거치기 때문에 건삼과 비교해 보았을 때 상당수의 농약이 분해되었기 때문으로 판단된다. 또한 홍삼의 잔류량이 건삼보다 낮았기 때문에 이들을 원료로 사용하는 농축액에서도 홍삼 농축액이 인삼 농축액 보다 잔류량이 낮은 결과를 보였다. 이는 국내에서 기존에 발표된 인삼 가공 중 농약 잔류량 변화에 대한 연구들과 비슷한 결과였다(20-22). 농축액의 경우 제조과정에서 사용한 추출용매에 따라 상이한 잔류특성을 보였다. 극성인 물에 비해서 상대적으로 비극성인 70% ethanol로 추출한 농축액의 경우 높은 잔류량을 보였다. 따라서 농축액의 잔류량은 인삼 알코올 추출 농축액, 홍삼 알코올 농축액에서 높은 잔류량을 나타냈으며, 상대적으로 인삼 물 추출 농축액, 홍삼 물 추출 농축액에서는 원주, 이천 지역에서 모두 LOQ 미만의 잔류량을 보였다. 이는 약제의 옥탄올/물 분배계수(K_{ow} , logP)가 영향을 주는 것으로 판단된다. 일반적으로 옥탄올/물 분배계수(K_{ow} , logP)는 수용성 및 토양흡착과의 상관성을 예측할 수 있는 기본자료로 값이 크게 되면 물 보다 유기용매에 대한 용해도가 높은 것으로 알려져 있으며, difenoconazole의 옥탄올/물 분배계수(K_{ow} , logP)는 14.4로 극성인 물보다는 알코올을 같은 유기용매를 통해 더 많은 양이 추출 된다는 것을 알 수 있었다. 이는 농축액 제조 시 알코올 추

출보다는 물로 추출하는 방법이 농약을 제거하여 안전성을 확보하는 측면에서는 매우 유리한 것으로 판단된다. 또한 difenoconazole의 녹는점(M.p.)은 82-83°C로 인삼 가공 중 녹는점(M.p.)이 75.9°C로 가장 낮았던 농약의 감소가 가장 컸다는 Im 등(20,21)의 연구결과와 비교했을 때 비슷한 경향을 보였다. 또한 difenoconazole의 경우 토양에 강하게 흡착하는 특성으로 경영처리 된 약제가 토양 중으로 침투하더라도 실제로 인삼 뿌리에 잔류된 양은 상당히 적은 것으로 판단된다. 현재 국내에서는 한국식품의약품안전청(KFDA)에서 difenoconazole에 대하여 수삼, 건삼, 홍삼, 인삼 농축액 및 홍삼 농축액에 농약잔류허용기준(MRL)을 설정하여 관리하고 있다. 본 실험결과에서 나타난 수삼 및 가공품 중 difenoconazole의 잔류량은 모두 농약잔류허용기준(MRL) 이하로 농약잔류허용기준(MRL)보다 2배-25배 작았으며, 이를 통해 국내에 설정되어있는 농약의 안전사용기준과 이를 통해 재배된 수삼 및 가공품에 대한 안전성을 확인 할 수 있었다.

인삼 가공 중 difenoconazole의 가공계수 및 감소계수

수삼 및 가공품에 대한 수분함량은 평균 4.62-73.83%로 나타났다(17-19). difenoconazole의 잔류량을 통해 가공단계에 따른 가공계수를 산출한 결과 Table 8과 같았다. Difenoconazole 분석결과 수삼 및 물 추출 농축액 중 잔류량이 LOQ 미만으로 검출되어 가공계수 산출 시 각 LOQ 수준 잔류량을 적용하여 가공계수를 산출하였다.

건삼 가공 중 difenoconazole의 가공계수는 3.55, 홍삼 3.17, 인삼 알코올 농축액, 10.78, 인삼 물 농축액 2.00, 홍삼 알코올 농축액 6.45, 홍삼 물 농축액 2.00으로 가공과정을 거치며 농약의 잔류량이 2-10.78배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 감소계수는 각 시료의 수분함량을 고려하여 인삼제품에 잔류된 농약을 건조시료 무게를 기준으로 절대량으로 나타낸 값으로 수삼을 기준으로 건삼과 홍삼에서 감소계수의 값이 1부근이면 잔류농약

의 변화가 거의 없고, 1이하이면 잔류농약이 감소하는 것을 의미한다. Table 9는 수삼 및 가공품 중 농약의 잔류량을 통해 가공 단계에 따른 difenoconazole의 감소계수를 산출한 결과로 감소계수 산출 시 농약 잔류량 분석결과 시료 중 잔류량이 LOQ 미만으로 검출된 경우 가공계수와 마찬가지로 LOQ 수준 잔류량을 적용하여 감소계수를 산출하였다. 건삼 가공 중 difenoconazole의 감소계수는 1.09, 홍삼에서 1.02, 인삼 알코올 농축액 3.74, 인삼 물 농축액 0.73, 홍삼 알코올 농축액 2.42, 홍삼 물 농축액 0.74이었다. 감소계수를 통해 나타난 가공단계 별 difenoconazole의 잔류변화는 잔류량 결과에서도 나타난 것처럼 건삼 보다는 홍삼, 인삼 농축액 보다는 홍삼 농축액에서 감소경향이 나타났으며, 농축액에서는 물 추출 농축액이 알코올 추출 농축액 보다 큰 감소 경향을 나타냈다. 가공계수 및 감소계수 산출 시 기준이 되는 원주와 이천 수삼 중 difenoconazole의 잔류량이 모두 LOQ 미만으로 계수 산출 시 LOQ 수준인 0.02 mg/kg을 적용했고 인삼 물 농축액, 홍삼 물 농축액에서도 LOQ 미만으로 잔류되어 LOQ 수준인 0.04 mg/kg를 적용했다. 이는 LOQ 미만이라고 할지라도 실제 잔류한 양이 어느 정도인지 확실히 알 수 없기 때문에 정확한 산출값을 얻는 것이 어려웠다. 실제로 본 연구에서 산출한 감소계수 중 일부 시료에서 감소계수가 1이상 나오는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 감소계수 산출 시 기준이 되는 수삼의 잔류량이 LOQ 근처의 매우 작은 수준으로 잔류량의 미세한 차이에도 산출값이 크게 달라지기 때문으로 판단된다. 이 같은 결과는 농약 안전사용기준에 준해 농약을 살포하여 수행한 기존 국내 인삼의 감소계수 연구에서 일부 가공품의 감소계수가 1이상으로 산출된 것과 비슷한 결과였다(20-22). 따라서 농약의 가공계수 및 감소계수 산출을 위해서는 농약 살포 시 농약 안전사용기준에 준하여 살포하는 것보다는 다소 과량의 농약을 살포하여 원료의 초기 잔류량을 높여 시험을 진행하는 것이 효율적으로 판단된다.

본 실험결과 국내에 설정되어있는 인삼 및 인삼 가공품 중 difenoconazole의 안전사용기준과 이를 통해 재배된 수삼 및 가공품에 대한 안전성을 확인 할 수 있었다. 농축액의 경우 알코올 추출 및 물 추출 농축액의 잔류량이 모두 농약잔류허용기준(MRL) 이하였지만, 추출 용매에 따라 잔류되는 difenoconazole의 양이 상이 하므로 농축액에 대한 잔류허용기준 설정 시 알코올 추출 농축액과 물 추출 농축액의 차이를 고려하여 설정하는 것이 합리적인 것으로 사료된다. 수삼에 잔류된 difenoconazole은 건삼, 홍삼, 농축액 등 가공 단계를 거치면서 농축되어 잔류량이 증가하였다. 또한 각 시료의 수분함량을 고려하였을 경우 실제 잔류량은 비슷하거나 감소하는 것으로 예상되었으나, 가공계수 및 감소계수 산출 시 기준이 되는 수삼의 잔류량 및 일부 가공품 시료에서 difenoconazole의 잔류량이 LOQ 미만으로 잔류되어 정확한 산출값을 얻는 것이 어려웠다. 본 연구는 국내의 인삼 및 인삼 가공품 중 농약 잔류허용기준의 재·개정 및 안전성 확보를 위한 기초자료로 활용 될 수 있을 것으로 판단되며, 향후 농약에 대한 지속적인 가공계수와 감소계수 연구를 통해 가공 중 농약의 잔류특성을 파악하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

요 약

본 연구는 인삼 및 인삼 가공품에 대한 합리적인 농약잔류허용기준 설정과 인삼 및 가공품 중 농약의 잔류성을 규명하고 이를 토대로 인삼 가공단계별 농약의 감소계수와 가공계수를 산출하고자 수행되었다. 시험농약은 difenoconazole로 6년근 인삼포 2곳(강원도 원주, 경기도 이천)에 농약사용기준에 따라 살포한 후

수삼을 수확하여 건삼, 홍삼, 인삼 농축액 및 홍삼 농축액 시료로 가공하였다. 시험결과 difenoconazole의 잔류량은 원주, 이천 수삼에서 모두 LOQ(0.02 mg/kg) 미만, 건삼은 각각 0.04 mg/kg, 0.10 mg/kg, 홍삼은 각각 LOQ(0.04 mg/kg) 미만, 0.08 mg/kg, 인삼 알코올 농축액은 각각 0.07, 0.36 mg/kg, 인삼 물 농축액은 모두 LOQ(0.04 mg/kg) 미만, 홍삼 알코올 농축액은 각각 0.08 mg/kg, 0.18 mg/kg, 홍삼 물 농축액은 모두 LOQ(0.04 mg/kg) 미만으로 모두 농약잔류허용기준(MRL) 이하였다. Difenoconazole의 가공계수는 건삼 3.55, 홍삼 3.17, 인삼 알코올 농축액 10.78, 인삼 물 농축액 2.00, 홍삼 알코올 농축액 6.45, 홍삼 물 농축액 2.00으로 산출되었으며, 감소계수는 건삼 1.09, 홍삼 1.02, 인삼 알코올 농축액 3.74, 인삼 물 농축액 0.73, 홍삼 알코올 농축액 2.42, 홍삼 물 농축액 0.74였다.

감사의 글

본 연구는 2009년 식품의약품안전청의 인삼 재배 가공 중 농약 잔류성 연구과제 및 (재)홍천메디칼허브연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. Kwak HS, Joo CN. Effect of ginseng saponin fraction on ethanol metabolism in rat liver. Korean J. Ginseng Sci. 19: 76-81 (1980)
2. Takagi K. Pharmacological studies in ginseng. pp. 119-127. In: Proc. 1st Intl. Ginseng Symp. The Korean Society of Ginseng, Seoul, Korea (1974)
3. Kim ND, Han BH, Lee EB, Kong JY. Studies on ginseng on antistress effects. Korean J. Pharmacogn. 10: 61-55 (1979)
4. Kim MJ, Jung NP. The effect of ginseng saponin fractions on mouse immune system. Korean J. Ginseng Sci. 11: 130-135 (1987)
5. Saito H, Lee YM. Pharmacological properties of *Panax ginseng* root. pp. 109-114. In: Proc. 2nd Intl. Ginseng Symp. September 1. The Korean Society of Ginseng, Seoul, Korea (1978)
6. Park JD. Recent studies on the chemical constituents of Korean ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer). Korean J. Ginseng Sci. 20: 60-68 (1996)
7. Han BH, Park MW, Woo LK, Woo WS, Han YN. Studies on the antioxidant components of Korean ginseng. pp. 13-15. In: Proc. 2nd Intl. Ginseng Symp. September 1. The Korean Society of Ginseng, Seoul, Korea (1978)
8. Lee JY. Ginseng and Health. Hollym Press, Seoul, Korea. p. 104 (1994)
9. Chung CM, Shin JS. Comparison of quality on the raw and red ginseng in Korean and American ginseng. Korean J. Medicinal Crop Sci. 14: 183-187 (2006)
10. MIAFF. The book of statistical data for ginseng. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries. Gwacheon, Korea. pp. 2-45 (2009)
11. Kim HK, Lee KS. Effect of coverings on the growth of ginseng and the persistency of procymidone in growing soils. Korean J. Environ. Agric. 21: 24-30 (2002)
12. Roh SW, Kim HH, Ku YC, Jo JS, Pyon JY. Occurrence and distribution of weeds in ginsengs in Korea. Korean J. Weed Sci. 22: 350-358 (2002)
13. Sin YM, Son YU, Lee SH, Jeong JY, Won YJ, Lee CH, Kim WS, Chae KR, Hong MK. Studies on the development of removal technique of residual pesticides in ginseng concentration. Korea J. Pesticide Sci. 9: 41-50 (2005)
14. KFDA. MRLs for pesticides in foods. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea. pp. 2-120 (2009)
15. Lee MK. Studies to improve the tolerance setting system of pesticide residues in foods. The Report of Korea Food and Drug Administration(04062-695), Seoul, Korea. pp. 95-108 (2004)

16. KCPA. Safe Use Standards of Pesticides. Korea Crop Protection Association. Seoul, Korea. pp. 78-81 (2008)
17. Lee SR, Lee HK, Hur JH. Information resources for the establishment of tolerance standards on pesticide residues in soils. Korean J. Environ. Agric. 15: 128-144 (1996)
18. Kim CS, Park KH, Kim JB, Choi JH. Leaching and mobility prediction of butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane, and procymidone in soils. Korean J. Pesticide Sci. 6: 300-308 (2002)
19. Lee SM, Kim SS, Park DS, Hur JH. Mobility of pesticides in different soil textures and gravel contents under soil column. Korean J. Pesticide Sci. 9: 330-337 (2005)
20. Im MH, Kwon KI, Park KS, Choi DM, Chang MI, Jeong JY, Lee KJ, Yun WK, Hong MK, Woo KJ. Study on reduction factors of residual pesticides in processing of ginseng (I). Korea J. Pesticide Sci. 10: 22-27 (2006)
21. Im MH, Kwon KI, Park KS, Lee KJ, Chang MI, Yun WK, Choi WJ, Yoo KS, Hong MK. Reduction rate of azoxystrobin, fenhexamid, and cyprodinil during ginseng processing. Korea J. Food Sci. Technol. 39: 575-579 (2007)
22. Jang EK. Studies on reduction factors of residual pesticides in the process of ginseng. The Report of Korea Food and Drug Administration (06042-108), Seoul, Korea. pp. 40-43 (2006)