

인삼농축액의 잔류농약 제거기술 개발에 관한 연구

신영민¹ · 손영욱¹ · 이선화¹ · 정지윤 · 원영준¹ · 이창희¹ · 김우성¹ · 채갑용¹ · 홍무기*

식품의약품안전청 잔류물질화학과, ¹부산지방식품의약품안전청 시험분석실

요약 : 본 연구에서는 인삼성분의 조성을 변화시키지 않으면서 잔류농약만 제거시키는 방법을 pilot plant system에서 확립하고자 하였으며, 원래의 제조 공정에 따라 제조한 제품과 농약제거 공정을 적용하여 제조한 제품에서 155종의 잔류농약성분을 모니터링하였으며, 인삼성분을 비교 검토하였다. 농약제거공정을 거친 4가지의 공정은 control test에 비하여 잔류농약의 양이 많이 감소하였다. 즉, hexane을 이용한 공정에서 잔류농약이 제거되었고, 농약의 제거율을 높일 수 있는 가장 효율적인 방법은 헥산침지후 건조공정을 거친 공정으로 나타났다 개발된 방법은 인삼농축액의 성분에는 영향을 미치지 않고 잔류농약만 89.1% 제거할 수 있었다.(2005년 2월 14일 접수, 2005년 3월 23일 수리)

색인어 : 인삼농축액, 잔류농약, 헥산, pilot plant system.

서 론

인삼(人蔘; *Panax ginseng* C. A. Meyer)은 오갈피나 무과(五加科; *Araliaceae*) 인삼속(人蔘屬; *Panax*)에 속하는 다년생 초본류로서, 한방에서는 그 뿌리를 인삼(*Ginseng radix*)이라 하며 약용으로 사용한다. 인삼은 우리 나라 이외에 미국, 일본, 중국, 소련 등지에서도 재배되고 있다. 미국에서는 코네티컷, 위스컨신, 켄터키 그리고 미네소타주에서 미국삼(일명 화기삼)이 재배되고 있으며, 일본에서는 죽절삼이 재배된다 (이 1996, 조 등 1998).

인삼은 고가의 다년생 초본식물로서 통상 4년 이상을 재배해야 하므로 모잘록병, 뿌리썩음병, 점무늬병, 잿빛곰팡이병, 탄저병 등의 병해와 굼벵이류, 땅강아지 등의 충해를 방지하기 위하여 농약을 사용하게 되는데, endosulfan 또는 captan을 함유한 농약 및 그 제제(製劑)와 농림부장관이 고시한 잔류성 농약은 사용을 금하고 있으나, 일단 사용된 농약이 인삼에 축적됨으로서 생산 후에도 잔류농약이 문제되고 있다 (박창규 등 1994, 일본식품위생협회 1994, 농약공업협회 2000).

일본 및 독일 등의 유럽지역에서도 잔류농약에 관한 규제가 강화되고, 잔류농약이 무역장벽으로 작용하고 또한 소비자 위해 요인을 제거할 필요가 강력히 제기되고 있는 실정이다 (Report of Joint Meeting of the FAO/WHO 1995). 이러한 이유로 국민건강, 특산

품 품질제고, 저질 외국산 인삼의 수입억제 및 국내 인삼업체의 보호를 위해 보건복지부 고시 제1995-42호('95. 08)에 의거 인삼(건조품)의 농약 잔류허용기준을 설정하였으며, 이후 추가고시(식품의약품안전청 고시 제2004-18호)로 현재 인삼제품에 대해서 26종의 농약에 대해 기준 및 규격이 설정되어 있다.

인삼은 자연의 야생상태에서 채취되어 별다른 가공은 하지 않고 생으로 또는 달여서 복용하였으나 야생의 채취가 계절에 따라 또는 산출되는 장소가 일정치 않아서 필요할 때 복용할 수 없으므로 가공 및 저장방법이 필요하다. 인삼제품은 분말류 및 당침인삼류를 제외하고는 대부분의 제품은 인삼 및 홍삼농축액을 중간원료로 사용하게 된다 (이 1996). 이들 농축액은 그 자체로서 판매될 뿐만 아니라 다른 인삼제품의 중간원료로서도 사용되는 것이다. 따라서 잔류농약이 제거된 인삼 및 홍삼농축액을 제조한다는 것은 전체 인삼제품류에 잔류농약이 없는 제품을 만들 수 있다는 것을 의미하며 따라서 잔류농약이 제거된 인삼농축액을 제조하는 것이 매우 중요하다. 그러나 현실적으로 국내산 인삼제품에서 잔류농약이 자주 검출되어 문제가 되고 있으며, 이러한 문제의 해결은 필수적인 과제이므로, 잔류농약이 제거된 인삼농축액을 제조한다는 것은 매우 중요하고 반드시 해결하여야 할 시급한 일이라고 할 수 있다 (금 1994).

농산물의 제조 및 가공 공정에서 잔류농약을 제거하는 일반적인 방법으로는 물을 이용한 세척 및 blanching 등의 방법이 사용되고 있다. Blanching은 미생물의 오염을 줄이는 것과 동시에 상업적인

*연락처

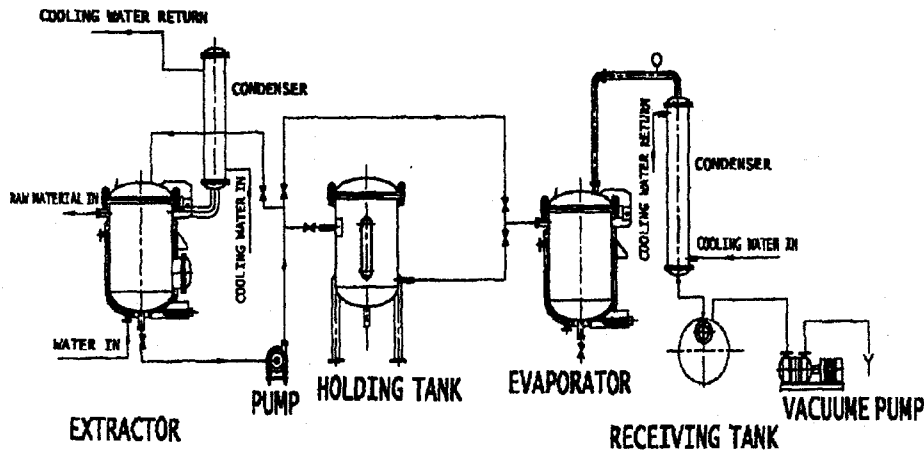


Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant system.

blanching으로 DDT의 50%가 감소된다는 조사도 있었다. 물세척의 경우 인삼제품의 지표성분인 사포닌의 함량이 저하되는, 수용성 성분의 유실 등 여러 가지 문제점을 야기하므로 현재 사용을 하지 않고 있다. 그러나 water blanching 외에 steam blanching, hot-gas blanching 및 microwave & electroconductive blanching 등의 다양한 blanching 방법이 있으나 인삼에 대하여 적용해 본 예는 없다 (과학기술처 1995, Kacalin 등 1986).

따라서, 본 연구에서는 인삼성분의 조성을 변화시키지 않으면서 잔류농약만 제거시키는 방법을 pilot plant system에서 확립하여 실제 적용하고자 하였으며, 다양한 제조 공정에 따라 제조한 제품에서의 잔류농약제거율을 비교 검토하였다.

재료 및 방법

시약

추출에 사용된 n-hexane은 공업용을 사용하였으며, 잔류농약분석에 사용된 농약 표준품 155성분은 Dr. Ehrenstorfer GmbH사의 것을 사용하였다. 잔류농약 추출에 사용된 acetone, dichloromethane, petroleum ether과 HPLC 분석에 사용된 methanol은 Merck (Germany)사의 제품을 사용하였으며, 그 외 분석에 사용된 시약은 특급을 사용하였다. 실험에 사용된 원료용 미삼은 잔류농약에 오염된 중국산 인삼을 구입하여 사용하였다.

Pilot plant system

원료용 미삼과 주정을 침지시키는 공정과 미삼·주

정 및 hexane을 동시에 농축 공정에 첨가하여 농약을 제거시키는 최적의 방법을 적용하기 위해서 추출기와 농축기 등이 설치된 pilot plant system (Samjin plant co.)을 그림 1과 같이 설계하였다. 주요 구성 장비는 table 1과 같다. 잔류농약을 제거하기 위하여 제작된 pilot plant는 크게 extractor, receiving tank, evaporator 등으로 나눌수 있으며, 전체적인 system은 인삼농축액 제조업체에서 사용되고 있는 설비를 변형하여 농약제거를 위해 몇가지 장치를 추가하였다.

Extractor에 추출액을 저장탱크로 옮길 때 미삼이 함께 추출조로 혼입되는 것을 방지하기 위해 별도의 받침대를 extractor 하부에 설치하여 미삼의 투입 및 제거를 쉽게 할 수 있도록 제작하였고, receiving tank에는 separating tank로서의 역할을 수행할 수 있도록 측면에 glass hole을 2조 설치하여 hexane의 분리 작업을 손쉽게 수행할 수 있도록 하였다.

또한, 액-액분배가 충분히 일어날 수 있고 농약제거 공정의 효율성을 높일수 있도록 기존의 pump보다 추출조의 용량에 비하여 상대적으로 강력한 centrifugal pump를 사용하였다.

Pilot plant system을 이용한 농축액의 제조

기존 방법에 인삼농축액의 제조 (control test)

인삼농축액의 제조에는 4~5차의 추출을 행하는 것이 보통이다. 마지막 추출은 대부분 알콜이 소량 함유되어 있는 물을 이용하여 추출한다. 새로이 설계된 pilot plant system에서는 4차 추출을 기준으로 하였으며, 기존방법에 의한 인삼농축액의 제조에서의 추출 조건은 table 2와 같다.

Table 1. Contents of pilot plant system

Description	
Extractor	
Specification	
Type	vertical cylindrical 3 wall extractor
Dimension	Ø388×500h STS304 3t
Volume	60ℓ
Capacity	50ℓ
Content	
Inner body	STS304 3t
Top&bottom	STS304 3t
Jacket	STS304 3t
Flange	STS304 20t×50w
Out cover	STS304 1.5t
Condenser shell	Ø138×3t 600ℓ
Condenser tube	Ø21.7×2t 600ℓ×12ea
Vapor tube	STS304 Ø50.8
Inner cage	STS304 2t
In/Out port	STS304 Ø38.1
Light hole	Ø80 glass
Temp.&sensor pocket	15A
Water in/out port	STS304 15A
Circulation pump	1hp
Separating tank	30ℓ
Deck	STS304 pipe
Pressure gauge	
In/out buffering	
Evaporator	
Specification	
Type	vertical cylindrical 3 wall evaporator
Dimension	Ø388×500h STS304 3t
Volume	60ℓ
Capacity	50ℓ
Content	
Inner body	STS304 3t
Top&bottom	STS304 3t
Jacket	STS304 3t
Flange	STS304 20t×50w
Condenser shell	Ø216×3t 1000ℓ
Condenser tube	Ø21.7×2t 1000ℓ×18ea
Vapor tube	STS304 Ø76.3
In/Out port	STS304 Ø38.1
Light hole	Ø80 glass
Temp.&sensor pocket	15A
Water in/out port	STS304 15A
Vaccum pump	1hp
Receiving tank	STS304 30ℓ
In/out buffering	
Control panel	
Vaccum gauge	

보통 원료용 미삼의 양에 6배 가량의 주정을 가한 것이 일반적인 공정으로 되어있지만 pilot plant에서는 별도로 설치된 받침대에 의하여 추출조의 하단부와 기벽사이에 공간이 형성되어 좀더 많은 양의 주정이 사용되었다. 추출단계가 증가할수록 주정의 농도가 떨어지므로 추출기의 온도는 단계별로 5℃씩 증가시켜 추출효율을 높였다. 각 단계별로 얻어진 추출액은 임시로 receiving tank에 보관한 후 소량씩 evaporator로 옮겨서 농축하였다. Steam을 가하여 농축기의 온도를 60~65℃, 진공도는 30~60 mmHg 정도로 유지하였다. 과도한 비등에 의하여 추출액이 condenser로 역류되는 것을 방지하기 위하여 온도와 압력을 조절하였다.

hexane을 이용한 인삼농축액의 제조

미삼 중에 함유되어 있는 잔류농약을 제거하기 위하여 hexane을 이용한 과정을 먼저 실시후 인삼을 추출하였으며, control test에서와 같은 양의 미삼을 사용하였다. 추출조건은 table 3과 같다. 인삼농축액 제조에 사용되는 주정을 가하지 아니하고 hexane을 가하여 1차 추출공정과 동일한 조건으로 원료용 미삼중에 함유되어 있는 잔류농약을 제거하였다. Extractor에 가한 hexane의 양은 미삼이 잠길 정도로 하였다.

주정과 hexane을 1회 사용한 공정에 의한 인삼농축액의 제조

주정과 함께 hexane을 사용하여 미삼중에 함유되어 있는 잔류농약을 제거하기 위한 공정이다. 추출조건은 table 4와 같다. 1차추출 후 hexane과 주정은 receiving tank에 옮긴 후 분액깔대기를 사용하여 주정에서 hexane을 분리 제거하였다. 나머지 단계는 다른 공정과 동일하게 인삼농축액을 제조하였다.

주정과 hexane을 2회 사용한 공정에 의한 인삼농축액의 제조

주정과 함께 hexane을 사용하여 미삼중에 함유되어 있는 잔류농약을 제거하기 위한 공정이다. 추출조건은 table 5와 같다. 나머지 단계는 다른 공정과 동일하게 인삼농축액을 제조하였다.

hexane을 사용한 건조공정에 의한 인삼농축액의 제조

미삼중에 함유되어 있는 잔류농약을 제거하기 위하여 hexane을 먼저 처리한 후 유기용매의 잔류량을 감소시키기 위하여 추출이 끝난 미삼을 건조하였다. 추출

Table 2. Manufacture conditions of ginseng extract by the commercially used method (control test)^{a)}

Process	Content			
	Conc. of alcohol(%)	Volume of alcohol(ℓ)	Extraction temp.(°C)	Extraction time(h)
1 step process	70	45	70	15
2 step process	50	40	75	15
3 step process	30	40	80	15
4 step process	10	40	85	15

^{a)}weight of raw ginseng (3.6 kg).Table 3. Manufacture conditions of ginseng extract after hexane treatment^{a)}

Process	Content			
	Conc. of solvent(%)	Volume of solvent(ℓ)	Extraction temp.(°C)	Extraction time(h)
Hexane treatment	100% hexane	40	70	15
1 step process	70% alcohol	45	70	15
2 step process	50% alcohol	40	75	15
3 step process	30% alcohol	40	80	15
4 step process	10% alcohol	40	85	15

^{a)}weight of raw ginseng (3.6 kg).Table 4. Manufacture conditions of ginseng extract after 1 step alcohol and hexane treatment^{a)}

Process	Content				
	Conc. of alcohol (%)	Volume of alcohol(ℓ)	Volume of hexane(ℓ)	Extraction temp.(°C)	Extraction time (h)
1 step process	70	40	10	70	15
2 step process	50	40	0	75	15
3 step process	30	40	0	80	15
4 step process	0 (water 100%)	40	0	85	15

^{a)}weight of raw ginseng (3.6 kg).Table 5. Manufacture conditions of ginseng extract after 2 step alcohol and hexane treatment^{a)}

Process	Content				
	Conc. of alcohol (%)	Volume of alcohol(ℓ)	Volume of hexane(ℓ)	Extraction temp.(°C)	Extraction time (h)
1 step process	70	40	10	70	15
2 step process	50	40	10	75	15
3 step process	30	40	0	80	15
4 step process	0 (water 100%)	40	0	85	15

^{a)}weight of raw ginseng (3.6 kg).

조건은 table 6과 같다. 인삼농축액 제조에 사용되는 주정을 가하지 아니하고 헥산을 가하여 1차 추출공정과 동일한 조건으로 원료용 미삼중에 함유되어 있는 잔류농약을 제거하였다. 헥산의 일부를 취하여 잔류농약검사에 사용하였으며 원료삼은 열풍건조후 농축

액의 제조공정은 control test에 의한 인삼농축액의 제조에서와 동일한 추출조건을 사용하였다.

미삼(尾蔘) 및 농축액의 잔류농약 분석방법

Pilot plant를 이용하여 농약제거기술을 적용한 제조

Table 6. Manufacture conditions of ginseng extract by the dry process after hexane treatment^{a)}

Process	Content	Conc. of solvent(%)	Volume of solvent(ℓ)	Extraction temp.(°C)	Extraction time (h)
Dry process after hexane treatment		100% hexane	40	70	15
1 step process		70% alcohol	45	70	15
2 step process		50% alcohol	40	75	15
3 step process		30% alcohol	40	80	15
4 step process		10% alcohol	40	85	15

^{a)}weight of raw ginseng (3.6 kg).

조건에 따라 인삼농축액을 제조한 것과 기존방법으로 제조한 인삼제품 간의 농약 잔존량을 비교하였다. 155종의 농약성분에 대하여 다섯 가지 그룹으로 나누어서 잔류농약의 잔존여부를 screening하였다. table 7에는 검사대상 농약을 나타내었다.

동시다성분 분석방법

인삼 농축액의 제조원료로 사용된 미삼은 마쇄하여 20g (추출액 및 농축액, 20g)을 취하여 잔류농약을 추출하였고, 농약의 제거용으로 사용한 hexane에 대하여서도 잔류농약의 함량을 조사하였다.

추출용매로서는 70% 아세톤 100ml를 사용하여 homogenizer를 이용하여 10분간 200rpm으로 추출하였다. 추출액은 여과보조제로서 celite를 사용하여 흡입여과하여 고품 잔류물을 제거하였다. 여액을 분액여두로 옮겨서 dichloromethane과 petroleum ether 각 100ml씩을 넣어 10분간 shaking하였다. 유기용매층과 수층을 분리하여 수층은 다시 dichloromethane과 petroleum ether 각 100ml씩을 넣어 10분간 shaking하여 유기층을 분리하여 앞의 유기층과 합하여 다음 실험을 진행하였다. 유기층을 포화 NaCl 용액 100ml로 세척한 후 무수황산나트륨을 통하여 여과한 후 건조할 때까지 농축하였다. 아세톤 2ml로 부피를 맞춘 후 그룹 I, II, III, IV로 나누어 가스크로마토그래피(GC)로 155종의 잔류농약을 분석하였다. GC 분석조건을 전보 (Kim 등 1997, Lee 등 1997, Lee 등 2000, Kim 등 2001)에 사용된 방법에 따랐다. 이 방법으로 검출한계와 회수율을 분석하였다.

카벤다짐(그룹 V) 분석법

시료 20g을 취하여 추출용매 1N HCl:D.W:MeOH (0.8:3.2:6), 100ml를 첨가하고 10분간 진탕 추출하여 흡입여과하였다. 여과액을 40°C이하의 수욕상에서 감압농축하여 남은 물층에 포화염화나트륨 수용액 10

ml를 첨가하고 1N NaOH를 사용하여 pH를 6~7로 조절하였다. 이것을 분액깔대기에 옮기고 100ml ethyl acetate를 첨가하여 진탕추출하고 수용층과 유기용매층으로 분리한 다음 위층(ethyl acetate층)을 무수 황산나트륨으로 탈수한 후, 40°C이하의 수욕상에서 감압농축하여 잔사를 1ml dichloromethane에 녹여 정제과정을 행하였다. 추출된 시료는 silica gel sep-pack cartridge(plus type)를 이용하여 정제하였다. Silica gel cartridge를 5ml hexane으로 씻은 후 전처리 방법에 의해 추출된 시료 1ml를 주입하고 acetonitrile 20ml를 가하여 카벤다짐을 용출시켰다. 이 용출액을 40°C이하의 수욕상에서 감압농축하여 잔사를 1ml methanol에 용해시켜 10 μ l를 HPLC에 주입하여 Photo Diode Array detector (PDA)로 분석하였다.

결과 및 고찰

잔류농약 분석

원료용 미삼(尾參)의 잔류농약 분석

인삼추출액을 제조하기 위한 원료용 미삼중에 존재하는 잔류농약의 함량을 조사하기 위하여 155종의 농약성분에 대하여 구조, 감도 및 분리도 등에 기초하여 다섯 가지 그룹으로 나누어 분석하였다. 1차 screen 결과 41종의 농약이 검출되었으나 column의 종류를 달리한 2차 확인과 GC-MSD(HP 5973)의 3차 확인을 거쳐 7종의 농약이 잔류하고 있었다 (Table 8).

155종의 농약을 10ppm이하의 농도로 첨가한 후 회수율과 정량한계를 조사하였다.

오븐 온도 프로그램과 압력 프로그램을 이용한 최적조건에서 농약의 머무름 시간의 표준편차를 구하기 위해 5회 반복 결정하였고, 기기의 검출한계를 측정하기 위해 아세톤으로 공 시험 한 후 유기용매 바탕선을 기준으로 피크의 높이가 3배가 될 때까지 아세톤으로 혼합 표준 농약을 희석시켜 기기에 대한 검출

Table 7. List of pesticides analysed in this study

Group I (49)			
Alachlor	Cyfluthrin	Endosulfan(α)	Metobromuron
Aldrin	Cyhalothrin	Endosulfan(β)	Nitrapyrin
BHC(α)	Cypermethrin	Endrin	Pentachloroaniline
BHC(β)	DDD (p.p)	Ethalfuralin	Permethrin
BHC(γ)	DDE (p.p)	Fenarimol	Propanil
BHC(δ)	DDT (p.p)	Fenvalerate	Quintozene
Bifenox	Deltamethrin	Flucythrinate	Tecnazene
Bromopropylate	Dichlobenil	Fluvalinate	Tetradifon
Captafol	Dichlofluanid	Folpet	Tolclofos-methyl
Captan	Dieldrin	Imazalil	Triadimefon
Chlorfenvinphos	Difenoconazole	Methoxychlor	Tri-allate
Chlorothalonil	Endosulfan sulfate	Methyl pentachlorosulfide	Trifluralin
Chlorpyrifos			
Group II (36)			
Azinphos-methyl	EPN	Methidathion	Pyrazophos
Benfuracarb	Ethoprophos	Parathion-ethyl	Simazine
Bitertanol	Etrimfos	Parathion-methyl	Tebuconazole
Cadusafos	Fenazaquin	Phenthoate	Terbutryn
Carboxin	Fenitrothion	Phoxim	Thiometon
Chinomethionat	Fenobucarb	Pirimiphos-ethyl	Tralomethrin
Chlorpropham	Fenthion	Pirimiphos-methyl	Triadimenol
Diazinon	Iprobenfos	Prothiofos	Triazophos
Disulfoton	Malathion	Pyraclofos	Vamidothion
Group III (38)			
Acephate	Fenbuconazole	Methiocarb	Phosalone
Buprofenzin	Fenpropathrin	Mevinphos	Phosmet
Carbophenothion	Fensulfothion	Monocrotophos	Phosphamidone
Dichlorvos	Flusilazole	Napropamide	Prometryn
Dimethoate	Formothion	Omethoate	Propamocarb
Diphenamid	Hexazinone	Oxadixyl	Propoxur
Diphenylamine	Isofenphos	Paclobutrazol	Tebufenpyrad
Edifenphos	Mecarbam	Pendimethalin	Terbufos
Ethion	Metalaxyl	Phorate	Tolyfluamid
Fenamiphos	Methamidophos		
Group IV (31)			
Acetochlor	Dicofol	Metribuzin	Profenofos
Bifenthrin	Fipronil	Myclobutanil	Propiconazole
Bromacil	Flubenoxuron	Norflurazon	Pyridaben
Chlorfenapyr	Heptachlor	Oxadiazon	Quizalofop-ethyl
Chlorobenzilate	Hexaconazole	Oxyfluorfen	Telflubenzuron
Chlorpyrifos-methyl	Isoprothioran	Penconazole	Triflumizole
Diclofop-methyl	Linuron	Prochloraz	Vinclozoline
Dicloran	Metolachlor	Procymidone	
Group V (1)			
Carbendazim			

한계치를 분석하였다.

154종의 회수율과 80.0%이상이었으며, 검출한계는 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이하이며, 카벤다짐의 회수율과 검출한계는 85.3 ± 0.5 와 $0.008 \mu\text{g}/\text{ml}$ 이었다.

각 제조공정별 잔류농약 분석

기존 방법에 인삼농축액의 제조 (control test)

인삼농축액의 제조시 각 과정별 추출액에서 잔류농약의 추출현황을 보기 위하여 기존 농축액 공장에서

Table 8. Contents of residual pesticide in the raw ginseng(n=3)

Pesticide	Conc.(ppm)
α-BHC	0.269
β-BHC	0.146
γ-BHC	0.177
δ-BHC	0.741
BHC 합계	1.333
Quintozene	1.841
Pentachloroaniline	0.409
Methyl pentachlorosulfide	0.140
Quintozene 합계	2.389
Total	3.722

사용하고 있는 주정의 농도를 낮추어 가며 4차 추출을 행하는 control test를 실시하였다. 각 단계별 농약의 추출현황을 table 9에 나타내었다.

원료용 미삼에 함유된 각 농약성분의 총 추출율이 85~110%로 조사되어 미삼중의 농약은 거의 대부분 추출되어 나온 것으로 생각되었다. Pilot plant를 이용하여 추출하는 과정에서 장기간 고온과 고압의 상태를 유지함에 따라 대부분의 농약이 추출되었다. Control의 결과로 이후의 실험에서도 대부분의 농약이 추출될 것으로 판단되어진다. 원료용 미삼에서 각 과정별 추출액으로 이행되는 추출율의 계산식은 아래와 같다.

$$\text{추출율(\%)} = \frac{\text{추출과정별 각 농약의 합량}}{\text{미삼중 각 농약의 합량}} \times 100$$

hexane을 이용한 각 제조공정별 인삼농축액의 제조

Pilot plant를 이용하여 잔류농약을 제거하기 위해서 다양한 조건을 이용하여 다음 4가지로 나누어 인삼농축액을 제조하였다.

- 1) hexane침지공정에 의한 인삼농축액의 제조
- 2) 주정과 hexane을 1회 사용한 공정에 의한 인삼농축액의 제조
- 3) 주정과 hexane을 2회 사용한 공정에 의한 인삼농축액의 제조
- 4) hexane침지 후 건조공정에 의한 인삼농축액의 제조

각 제조공정별 인삼농축액의 제조시 함유된 잔류농약은 table 10~13에 나타내었다. 농약제거공정을 거친 4가지의 공정은 control test에 비하여 잔류농약의 양이 많이 감소함을 알 수 있었다. 즉, hexane을 이용

한 잔류농약 제거공정에 의하여 잔류농약이 제거됨을 알 수 있었다. 따라서, 농약의 제거율을 높일 수 있는 가장 효율적인 방법은 hexane을 이용한 침지공정으로 나타났으며, 주정과 hexane이 혼합된 공정이 없으므로 유기용매의 양도 가장 적었던 것으로 생각되어 진다.

Hexane 침지공정에서 설비의 변경으로 pipe내에 잔존하는 hexane문제는 해결하였지만, pilot plant의 구조적인 문제점에 의하여 2차 농축액의 제조까지는 extractor에서 holding tank로 넘어가는 pipe line에서 pump의 내부관에 다량의 hexane이 남아 있었는데 이것에 의하여 주정으로 혼입되는 양이 많았던 것으로 생각된다.

농약제거공정상 미삼에 포함된 hexane을 제거할 수 있다면 잔류되는 물질의 문제점도 해결할 수 있을 것으로 보인다. 이 문제점을 해결하기 위하여 hexane 침지과정을 마치고 미삼을 건조하여 인삼농축액을 제조하였다. 잔류하고 있는 hexane의 양은 식품첨가물공전 잔류용매 분석법에 따라서 실시하였으며, hexane 침지과정을 마치고 미삼을 건조하여 인삼농축액을 제조하였을 경우 hexane의 잔류량은 5.6 ppm으로 식품첨가물 공전의 hexane 잔류량 (25ppm 이하)보다 낮게 나타났다.

Control test에 의한 인삼농축액의 제조에서의 농축액중에 함유되어 있는 농약의 총량을 기준으로 각 제조공정별 농축액에 함유되어 있는 농약의 총량을 비교하였다. 이때 농축액은 고형분 함량은 brix 60으로 맞추어 실험하였다.

$$\text{Control test 기준 잔류량 (\%)} = \frac{\text{각 제조공정별 농축액에 함유되어 있는 농약의 총량}}{\text{Control test에 의한 제조에서의 농축액중에 함유되어 있는 농약의 총량}} \times 100$$

이와 같이 계산하였을 때 각 공정별 농축액중에 함유되어 있는 양은 table 14와 같다.

제작 사용한 pilot plant에는 receiving tank가 1개 설치되어 있는데 용량은 약 30ℓ로서 4차에 걸친 추출액을 모두 보관할 수 없었다. 따라서 각각 추출액을 모두 조금씩 evaporator로 옮겨서 농축을 하였다. 이러한 이유로 1차 추출액은 4번의 농축과정을 2차 추출액은 3번의 농축과정을 거치게 된다.

즉, 제조회사에서 제조되는 방법과는 차이가 나지만 고형분 함량을 brix 60으로 맞추어 실험을 하였다. 농약제거를 하지 않은 control test에 비하여 hexane 침지과정을 거친 공정이 월등히 우수한 농약제거율

Table 9. Contents of residual pesticide in the ginseng extract by the commercially used method

Pesticide	1st Extract		2nd Extract		3rd Extract		4th Extract		Sum		Concentration (ppm)
	Conc. (ppm)	Rate (%)	Conc. (ppm)	Rate (%)	Conc. (ppm)	Rate (%)	Conc. (ppm)	Rate (%)	Conc. (ppm)	Rate (%)	
α -BHC	0.192	71.4	0.030	11.2	0.019	7.1	0.006	2.2	0.247	91.9	0.873
β -BHC	0.086	58.9	0.022	15.1	0.012	8.2	0.005	3.4	0.125	85.6	0.571
γ -BHC	0.149	84.2	0.017	9.6	0.006	3.4	-	-	0.172	97.2	0.251
δ -BHC	0.556	75.0	0.147	19.8	0.038	5.1	0.008	1.1	0.749	101.0	2.544
Quitozene	1.388	75.4	0.409	22.2	0.134	7.3	0.048	2.6	1.979	107.5	7.065
Pentachloroaniline	0.337	82.4	0.047	11.5	0.018	4.4	-	-	0.402	98.3	1.870
Methyl-pentachlorosulfide	0.075	53.6	0.032	22.8	0.013	9.3	0.001	0.7	0.121	86.4	0.498
Average of extraction rate		71.6		16.0		6.4		1.4		95.4	

Table 10. Contents of residual pesticide in the ginseng extract after hexane treatment

Pesticide	Hexane layer (ppm)	1st Extract (ppm)	2nd Extract (ppm)	3rd Extract (ppm)	4th Extract (ppm)	Concentration (ppm)
α -BHC	0.239	0.012	0.015	0.009	0.003	0.155
β -BHC	0.141	0.010	-	-	-	0.086
γ -BHC	0.165	0.009	0.003	-	-	-
δ -BHC	0.644	0.066	0.027	0.017	0.011	0.233
Quitozene	1.521	0.143	0.113	0.091	0.073	0.559
Pentachloroaniline	0.352	0.033	0.030	0.012	0.007	0.176
Methyl-pentachlorosulfide	0.138	0.008	-	-	-	-

Table 11. Contents of residual pesticide in the ginseng extract after 1 step alcohol and hexane treatment

Pesticide	Hexane layer (ppm)	1st Extract (ppm)	2nd Extract (ppm)	3rd Extract (ppm)	4th Extract (ppm)	Concentration (ppm)
α -BHC	0.178	0.064	0.035	0.014	0.005	0.175
β -BHC	0.112	0.039	0.012	0.007	-	0.102
γ -BHC	0.134	0.051	0.027	0.010	-	0.049
δ -BHC	0.539	0.176	0.111	0.047	0.013	0.499
Quitozene	1.249	0.403	0.154	0.088	0.021	1.313
Pentachloroaniline	0.266	0.115	0.067	0.032	0.009	0.383
Methyl-pentachlorosulfide	0.101	0.031	0.019	0.009	-	0.101

(91.2%)을 나타내었다. Hexane 침지후 건조공정에서 농약제거율이 89.1%로서 hexane 침지공정보다는 약간 떨어지지만 hexane의 잔류문제를 해결할 수 있는 방안으로 생각되어지므로 현장에서 바로 적용이 가능할 것으로 판단되어진다.

인삼성분의 성분변화를 조사하기 위해서 각 공정에서 추출한 농축액과 시중에서 유통중인 15종의 농축

액을 HPLC법으로 9종의 ginsenoside에 대하여 비교 분석분석한 결과, 인삼성분의 변화는 나타나지 않았다.

따라서 잔류농약이 제거된 인삼농축액을 제조함으로써 효능성과 안전성에서도 저질 외국산과의 차별성을 더욱 높일 수 있고, 인삼의 부가가치를 높이는 데 큰 기여를 할 것으로 생각되어진다.

Table 12. Contents of residual pesticide in the ginseng extract after 2 step alcohol and hexane treatment

Pesticide	1st hexan layer (ppm)	1st Extract (ppm)	2nd hexan layer (ppm)	2nd Extract (ppm)	3rd Extract (ppm)	4th Extract (ppm)	Concentration (ppm)
α-BHC	0.186	0.061	0.030	0.015	0.007	-	0.170
β-BHC	0.098	0.044	0.021	0.009	0.005	-	0.055
γ-BHC	0.142	0.049	0.019	0.011	0.005	-	0.031
δ-BHC	0.507	0.185	0.078	0.085	0.021	0.009	0.382
Quitozene	1.303	0.422	0.213	0.090	0.038	0.013	1.202
Pentachloroaniline	0.278	0.107	0.044	0.037	0.010	-	0.337
Methyl-pentachlorosulfide	0.111	0.028	0.021	0.007	0.003	-	0.088

Table 13. Contents of residual pesticide in the ginseng extract by the dry process after hexane treatment

Pesticide	Hexan layer (ppm)	Extract (ppm)				Concentration (ppm)
		1st	2nd	3rd	4th	
α-BHC	0.244	0.022	0.015	0.011	0.005	0.143
β-BHC	0.139	0.009	-	-	-	-
γ-BHC	0.172	0.009	-	-	-	-
δ-BHC	0.631	0.007	0.005	0.003	0.003	0.364
Quitozene	1.592	0.311	0.074	0.041	0.012	0.721
Pentachloroaniline	0.351	0.041	0.027	0.013	0.009	0.263
Methyl-pentachlorosulfide	0.135	0.005	0.003	-	-	-

Table 14. Contents of residual pesticides in the ginseng concentration

Manufacture step	A	B	C	D	E
Total contents of residual pesticides(ppm)	13.672	1.209	2.622	2.265	1.491
Ratio control test and each step(%)	100	8.8	19.2	16.6	10.9

- A : Concentration in the ginseng extract(control test).
- B : Concentration in the ginseng extract after hexane treatment.
- C : Concentration in the ginseng extract after 1 step alcohol and hexane treatment.
- D : Concentration in the ginseng extract after 2 step alcohol and hexane treatment.
- E : Concentration in the ginseng extract by the dry process after hexane treatment.

감사의 글

본 연구는 농림부의 농림기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 대해 감사드립니다.

인용문헌

Kacalin, G., S. Andras and V. Klara (1986) Microwave extraction - A novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography*. 37:299~306.

Kim, W. S., B. H. Lee, K. N. Bahn, S. U. Jung and

H. J. Park (1997) Multi-Pesticide Residue Method for Organopesticide Analysis. *J. Korean Environmental Sciences Society*. 6(4):385~389.

Kim, W. S., Y. W. Son, J. Y. Jeong, K. A. An, M. K. Hong, M. H. Im, H. J. Lee, B. H. Lee, H. J. Park, B. G. Kim, Y. S. Kim and S. M. Kim (2001) Development of Simultaneous Analytical Method for Various Residual Pesticides Using GC-ECD. *Korean J. Environmental Hygiene Soc.* 27(1):88~92.

Lee, B. H., W. S. Kim, W. W. Park, S. U. Jung and H. J. Park (1997) Study on the Development of Analytical Method (Multi-Pesticide Residue Method)

- for the Organophosphate Pesticides. J. Korean Environmental Sciences Soc. 6(4):183~187.
- Lee, D. H., B. K. Song, Y. M. Sin, H. S. Kim, H. I. Kim, Y. W. Son, J. I. Kim and W. S. Kim (2000) Studies on Multipesticide Residue Method using Gas Chromatography. J. Korean Soc. for Environmental Analysis. 3(2):135~139.
- Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and WHO Toxicological and Environmental Core Assessment Groups (1995) Pesticide residues in food.
- 고시 제1995-42호 (1995) 인삼(건조품)의 농약(12종)잔류허용기준 신설. 보건복지부.
- 고시 제2004-18호 (2004) 인삼의 농약 잔류허용기준 개정. 식품의약품안전청.
- 과학기술처 (1995) 연소가스중의 대기오염물질 저감기술개발. III 마이크로파 에너지에 의한 가스의 분해 기술개발. pp.535~542.
- 金澤純 (1994) 農藥の環境科學. 日本.
- 농약공업협회 (2000) 농약사용지침서.
- 박창규 외 17인 (1994) 농약의 생화학과 사용법. pp.10~30, 신일상사.
- 이재열 (1996) 인삼과 건강. 제4장. 한림출판사
- 일본식품위생협회 (1994) 잔류농약기준편람. 일본.
- 조재성, 목성균, 원준영 (1998) 최신인삼재배. pp.4~34, 선진문화사.

Studies on the development of removal technique of residual pesticides in ginseng concentration

Yeong-Min Sin¹, Yeong Uk Son¹, Seon Hwa Lee¹, Ji Yoon Jeong, Young Jun Won¹, Chang Hee Lee¹, Woo Seong Kim¹, Kab-Ryong Chae¹, Moo Ki Hong^{*} (*Residue & Chemicals Div., Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea, ¹Test & Analytical Lab., Busan Regional FDA, Busan 608-829, Korea*)

Abstract : For the removal of residual pesticides in ginseng extracts, we established the removal process using pilot plant system, the characteristic components of ginseng maintains only. According to the agricultural chemical removal process, we monitored residual pesticides of 155 species, compraing the characteristic components of ginseng. The process of 4 types of agricultural chemical removal process compared to the control test was appeared that the residual pesticides were eliminated.

As results above, the most efficient method of the possibility of raising the removal ratio of the agricultural chemical construction process was dried process of hexane after dipping and also remaining quality of the hexane appeared lowly. Besides, the removal process had an effected on the ginsenoside og ginseng, only the residual pesticides will be able to remove.

Key word : ginseng extract, hexane, pilot plant system, residual pesticide

*Corresponding Author (Tel : +82-2-380-1673, E-mail : mkhong@kfda.go.kr)