

인삼 가공 중 잔류농약의 감소계수연구 (I)

임무혁* · 권광일¹ · 박건상 · 최동미 · 장문익 · 정지윤 · 이경진² · 윤원갑 · 홍무기 · 우건조

식품의약품안전청 식품안전평가부, ¹대상(주) 식품안전센터, ²한국건강기능식품협회

요약 : 인삼에 대한 합리적인 농약잔류허용기준 개정을 위한 과학적 자료인 인삼 가공단계별 농약 감소계수 산출을 위하여 본 연구를 실시하였다. 인삼 재배 시에 사용 등록된 농약 3종(azoxystrobin, fenhexamid, cyprodinil)을 인삼포에 직접 살포하여 수확한 수삼을 건삼과 인삼농축액으로 직접 제조하고 각 제품 중 농약 잔류량과 수분을 보정한 농약절대량으로 감소계수(dry basis)를 산출하였다. Azoxystrobin, fenhexamid, cyprodinil의 감소계수(dry basis)는 건삼에서 0.73, 0.96, 0.24 인삼농축액에서 3.23, 5.74, 1.20이었다. Fenhexamid를 제외한 나머지 농약들은 가공과정 중 분해되어 잔류량이 감소하였다.(2005년 12월 5일 접수, 2006년 3월 20일 수리)

색인어 : 감소계수, 건삼, 인삼농축액, 잔류농약

서 론

고려인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer)은 우리나라를 대표하는 특산품으로서 우리나라를 비롯한 중국, 일본 등지에서 오래전부터 탁월한 효능을 지닌 우수한 식품으로 각광 받아 왔다(Lee, 2003).

인삼의 재배는 1990년 이후 1996년까지 감소하였으나 2000년대 들어오면서 증가 추세를 보이고 있으며 인삼 및 홍삼제품의 국내 판매실적이 꾸준히 증가하고 있다.

그러나 수출은 1990년대 이후 계속 감소 추세를 보이고 있다. 인삼은 수삼을 말리지 않은 것을 뜻하며, 홍삼은 수삼을 증기 또는 기타 방법으로 찌서 익혀 말린 것, 백삼(건삼)은 햇볕 또는 열풍 등의 방법으로 말린 것으로 관련법에 정의되어 있다(농림부, 1996). 또한 인삼 농축액과 홍삼농축액은 인삼근 또는 홍삼으로부터 주정 또는 물과 주정을 혼합한 용매로 추출한 것으로 건강기능식품공전에 정의되어 있다(식품의약품안전청, 2004).

인삼은 재배 농가에게 부가가치가 높은 작물로 일반작물과는 달리 생육기간 중 비교적 낮은 광도를 필요로 하는 반음지성 식물로서 내비·내병성에 약할 뿐만 아니라 오랜 기간(4~6년) 같은 곳에서 재배되므로 각종 병해충과 생리장해에 의해 생산량 및 품질의 편차가 커 재배하기 어려운 약용작물 중의 하나이다. 이런 단점을 최소화 시키고 인삼의 생산량과 품질을

높여 소비자들의 수요충족을 위해서는 병해충과 잡초의 합리적인 방제가 필수적이다(Roh et al., 2002; Kim and Lee, 2002; 1994).

이를 관리하기 위하여 1996년부터 인삼에 농약잔류허용기준을 설정해오고 있으며(보건복지부, 1995(고시 66호)), 기준적용은 건삼의 잔류허용기준치에 수삼 25%, 농축액 200%로 되어있다(보건복지부, 1995(고시 42호)).

당시에 설정된 diazinon 등 11종 농약은 가공시에도 잘 분해 되지 않는 것이 대부분이다(김과 김, 1999). 이후에도 인삼재배에 사용할 수 있는 농약이 등록됨에 따라 잔류허용기준은 지속적으로 설정(식품의약품안전청, 2001(고시 2001-4호), 식품의약품안전청, 2002(고시 2002-1호), 식품의약품안전청, 2002(고시 2002-66호), 식품의약품안전청, 2004(고시 2004-18호)) 하여 왔으나, 인삼제품(건삼, 홍삼 및 농축액)에 대한 농약 감소계수 자료의 부재로 신규로 잔류허용기준이 설정되는 농약에 대해서도 건삼의 잔류허용기준에 수삼 25%, 농축액은 200%의 적용 원칙을 적용할 수밖에 없었다.

신규로 등록되어 사용되는 농약들은 인삼가공 중 쉽게 분해되어 최종 제품에서 상당히 감소될 것으로 예상되나, 이에 대한 연구 자료는 전무한 상태로 본 연구에서는 인삼 가공단계별로 잔류농약의 가공(wet basis) 및 감소계수(dry basis)를 산출하고 그 결과를 식품공전 중 인삼의 농약잔류허용기준 재·개정을 위한 기초 자료로 이용하고자 한다.

*연락처

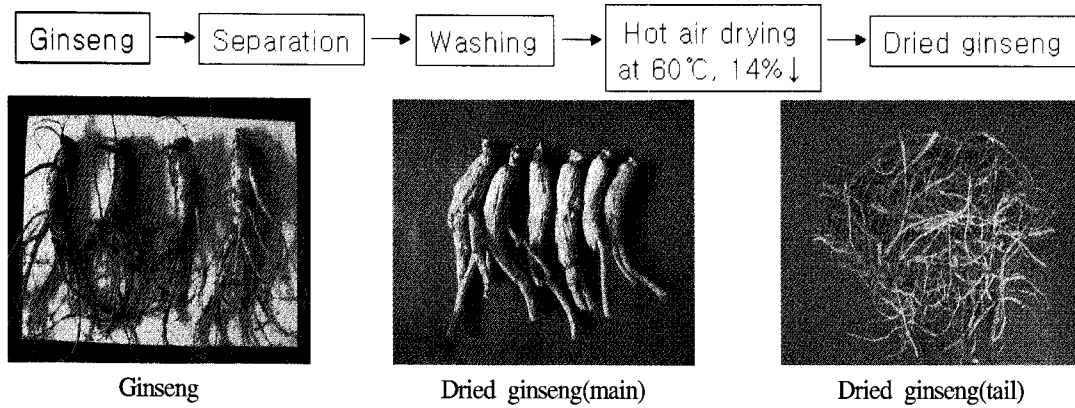


Fig. 1. Process of dried ginseng.

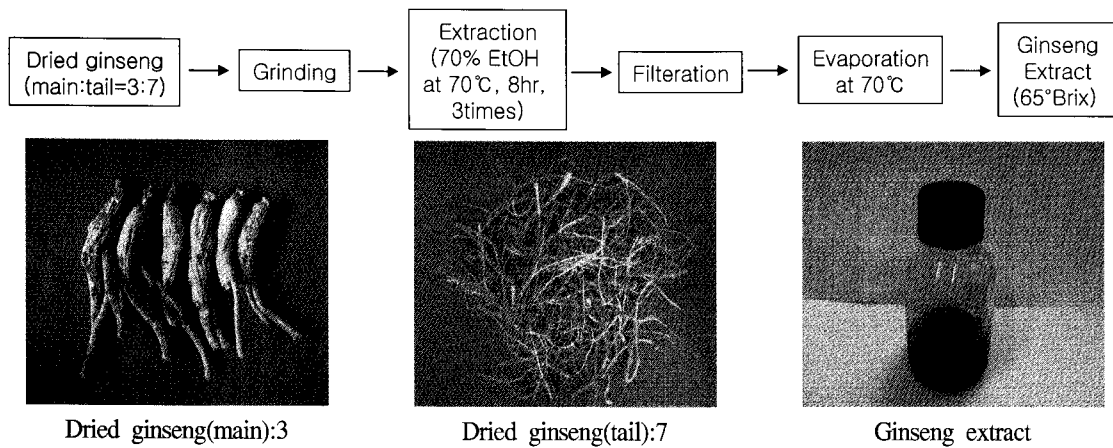


Fig. 2. Process of ginseng extract.

재료 및 방법

실험 재료 및 농약처리 방법

본 연구에 사용한 인삼은 충청북도 충주시 주덕면에 소재하는 4년근과 6년근 인삼포를 각각 50칸 및 10칸(180 cm×70 cm/1칸)을 임대하여 직접 인삼을 재배하면서 인삼의 농약 잔류허용기준이 설정된 농약중 사용등록이 된 농약중 fenhexamid(수화제, 50%), azoxystrobin(액상수화제, 20%), cyprodinil(입상수화제, 50%)을 안전사용 기준(농약공업협회, 2004) 농도로 물에 희석하여 배부식 분무기를 사용하여 인삼 전면에 균일하게 약액이 충분히 흐르도록 살포하였다. 본 연구의 목적이 인삼에 잔류된 농약의 가공과정중의 변화에 대한 연구로 안전사용기준농도로 7일 간격으로 살포하면서 살포 3일후 수삼에 농약의 잔류상태를 확인하고 수확하였다. 농약 살포시 3개 구역으로 나누어 농약을 살포한 후 각 구역별로 나누어 수확하여 인삼제품으로 가공을 실시하였으며 각 시료에 대해 3 반복 분석을 실시하여 결과를 산출하였다.

가공방법

건삼은 시판되는 제품과 동일한 제조방법으로 식품공전상의 제품 기준·규격(식품의약품안전청, 2004)에 적합하게 실험실에서 직접 제조하였다. 원료수삼을 치미, 세척 후 60°C의 열풍으로 수분함량 14%이하가 될 때까지 건조하여 건삼을 제조하였으며(Fig. 1), 인삼농축액은 건삼을 70% 주정용액으로 70°C 수욕 상에서 8시간씩 환류냉각하면서 3회 반복 추출하여 70°C의 수욕 상에서 진공 농축하여 65 °Brix의 인삼농축액(Fig. 2)을 제조하였으며, 농축액 제조용 원료 비율은 시중에서 판매되는 농축액의 원료 비율중 미삼의 함량이 높은 비율을 선택하여 본 연구에서는 미삼과 본삼을 7:3의 비율로 제조하였다.

인삼의 가공단계별 감소계수 산출

인삼을 가공단계별로 제품들의 잔류농약을 분석하고 그 농도를 수삼의 농도로 나누어 가공계수(1)를 산출하고 각 제품의 수분 함량을 고려하여 건물기준으로 잔류농약의 절대량(2)으로 환산한 후 가공에 따

Table 1. GC condition for analysis of pesticides in ginseng products

	Fenhexamid	Azoxystrobin	Cyprodinil
GC System	Agilent 6890 GC	Agilent 6890 GC	Agilent 6890 GC
Column	Ultra-2 J&W (50m×0.2 mm×0.33 μ m film thickness)	Ultra-2 J&W (50 m×0.2mm×0.33 μ m film thickness)	Ultra-2 J&W (50m×0.2 mm×0.33 μ m film thickness)
Carrier gas	N ₂ 1 mL/min (Constant flow mode)	N ₂ 1 mL/min (Constant flow mode)	N ₂ 1 mL/min (Constant flow mode)
Detector	^a ECD	ECD	^b NPD
Split ration	40:1	40:1	30:1
Injection Vol.	1 μ l	1 μ l	1 μ l
Injection Temp.	260 $^{\circ}$ C	260 $^{\circ}$ C	260 $^{\circ}$ C
Detector Temp.	280 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C	300 $^{\circ}$ C
Oven Temp.	215 $^{\circ}$ C(20min)→5 $^{\circ}$ C/min→ 225 $^{\circ}$ C(15min)→30 $^{\circ}$ C/min→ 300 $^{\circ}$ C(20min)	250 $^{\circ}$ C(20min)→5 $^{\circ}$ C/min→ 280 $^{\circ}$ C(25min)	80 $^{\circ}$ C(2min)→10 $^{\circ}$ C/min→ 160 $^{\circ}$ C(20min)→20 $^{\circ}$ C/min→ 280 $^{\circ}$ C(20min)

^aECD : Electron Capture Detector, ^bNPD : Nitrogen Phosphorus Detector

른 감소계수(3)를 산출하였다. 수율(4)은 원료에 대한 제품 비로 산출하였으며 수분함량은 105 $^{\circ}$ C 상압가열 건조법으로 측정하였다.

(1) 가공계수((Processing factor(Wet basis))

= 인삼제품의 농약잔류량(Wet basis)/수삼의 농약 잔류량(Wet basis)

(2) 건물 기준 잔류량(Dry basis)

= (인삼제품의 농약잔류량 × 100)/(100 - 수분함량)

(3) 감소계수((Reduction factor(Dry basis))

= 인삼제품의 농약잔류량(Dry basis)/수삼의 농약 잔류량(Dry basis)

(4) 수 율(Yield, %)

= (인삼제품의 중량/원료 수삼의 중량) × 100

시료 전처리 및 분석기기

수삼 및 인삼가공품의 잔류농약 분석은 시료(수삼, 건삼, 인삼농축액)를 식품공전 실험법(식품의약품안전청, 2004)을 바탕으로 수삼 50 g, 건삼 10 g, 인삼농축액 10 g을 블렌더에 취하여 증류수 40 mL을 가하여 1시간 방치한 후 acetonitrile 200 mL을 가한 후 homogenizer로 10분간 균질화하고 감압 여과하여 250 mL 분액깔때기에 옮겼다. 여기에 물층을 분리하기 위하여 sodium chloride 5 g을 넣고 10분간 격렬하게 진탕하여 섞은 후, 4 $^{\circ}$ C 냉장고 안에서 방치하여 층을 분리 하였다. 물 층을 제거하고 유기용매층을 삼각플라스크에 받아 무수황산나트륨을 가하여 탈수 시킨 후, 둥근바닥플라스크에 담아 40 $^{\circ}$ C이하 수욕조상에서 감압 농축하였다. 감압 농축된 잔류물을 hexane 4 mL로 녹인 후 florilil 15 g과 무수황산나트륨 3 g이 충전

된 open column에 loading 한 후, 20% acetone/hexane 200 mL를 사용하여 용출 시켰다. 용출액은 40 $^{\circ}$ C 이하 수욕조상에서 농축기를 이용하여 농축한 후 20% acetone/hexane 3 mL에 녹여 시험용액으로 사용하였으며 잔류농약분석을 위한 분석기기 조건은 table 1과 같다.

결과 및 고찰

인삼에 잔류된 농약의 가공과정에서의 변화를 측정하기 위해 우선 인삼을 가공하여 각 제품의 가공수율과 수분 및 농축액의 고형분 함량을 측정하고 결과 table 2와 같았다. 인삼 가공시 각 제품의 가공수율은 원료수삼을 기준으로 건삼 33.2%, 건삼으로 제조한 인삼농축액은 16.8%였다. 각 제품의 수분함량을 측정하고 결과 수삼 71.8%, 건삼 10.7%, 인삼농축액 42.4%이었으며 이때 농축액의 고형분 함량은 65 °Brix였다. 가공수율에 따른 환산계수는 수삼을 기준으로 건삼이 3.0, 인삼농축액이 5.9로 농촌진흥청 식품성분표(농촌진흥청, 2001)의 자료와 유사하였다.

Table 1의 잔류농약 분석조건에서의 검출한계는 각각 0.01, 0.05와 0.05 ppm 이었고 인삼시료에 각 농약의 표준용액을 잔류허용기준 수준으로 spike한 농약의 회수율시험 결과는 azoxystrobin 71.27%, fenhexamid 74.01%, cyprodinil 101.78%로 나타났다(Table 3).

인삼포에서 인삼 재배중 농약 3종을 살포하여 수확한 수삼을 건삼으로 가공하고 건삼을 농축액으로 가공하여 각 제품의 잔류농약을 분석한 크로마토그램은 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5와 같았다.

Table 2. Yield, conversion factor, moisture and pure extract during ginseng processing

	Ginseng	Dried ginseng	Ginseng extract
Yield(%)	100	33.2	16.8
Conversion factor	1.0	3.0	5.9
Moisture(%)	71.8	10.7	42.4
Pure extract(°Brix)	-	-	64.9

Table 3. Recoveries and detection limit(LOD) of pesticides in ginseng

	Spiking level(mg/kg)	Recovery(%)	LOD(mg/kg)
Azoxystrobin	0.125	71.27±1.72	0.01
Fenhexamid	0.125	74.01±1.23	0.05
Cyprodinil	0.75	101.78±2.65	0.05

그리고 인삼을 가공하면서 각 제품의 농약 잔류량을 조사한 결과 수확한 수삼에서 azoxystrobin 0.12 ppm, fenhexamid 0.19 ppm, cyprodinil 1.78 ppm이 잔류하였으며 농약이 잔류된 수삼을 원료로 건삼 및 농축액으로 가공하여 각 제품의 농약 잔류량을 조사한 결과는 table 4와 같았다. Fenhexamid의 경우 건삼에 0.59 ppm, 농축액에서 2.24 ppm이 잔류하였으며 azoxystrobin은 건삼에서 0.28 ppm, 농축액에서 0.80 ppm이 잔류하여 가공단계를 거치면서 증가하였다. 그러나 cyprodinil의 경우 1.78 ppm이 잔류된 수삼이 건삼으로 가공되면서 1.37 ppm으로 감소하였고 농축액에서는 4.36 ppm으로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 현행 식품공전상의 잔류허용기준에 적용하면 cyprodinil의 경우 건삼은 잔류허용기준에 적합한 제품이나 수삼의 경우 부적합이라는 문제점이 발생된다.

현행 식품공전(식품의약품안전청, 2004)에서는 잔류허용기준 적용시 수삼을 기준으로 건삼은 4배, 농축액은 8배가 높게 모든 농약에 일률적으로 적용하였으나 실제 가공과정에서는 건삼으로 가공하였을 때의 가공계수(wet basis)는 본 연구에 사용된 azoxystrobin, fenhexamid와 cyprodinil 농약 모두에서 table 5와 같이 상이한 결과를 보였다. Cyprodinil의 경우 건삼에서의 가공계수(wet basis)가 0.77, 농축액에서는 2.45였으며 azoxystrobin은 잔류허용기준상의 이론적인 증가 값보다 낮았으나 fenhexamid의 경우는 가공과정에서 거의 감소하지 않는 것으로 나타났다. Fenhexamid의 경우 건삼에서 이 농약의 실제 농축율은 table 3의 이론적인 환산계수와 비슷한 경향을 보였으나, 농축액에서는 이론적인 환산계수보다 2~3배 정도 높게 나타났다. 이 결과는 실제 유통되는 인삼농축액의 경우 본삼을 100% 사용하지 않고 본삼 보다 상대적으로 값

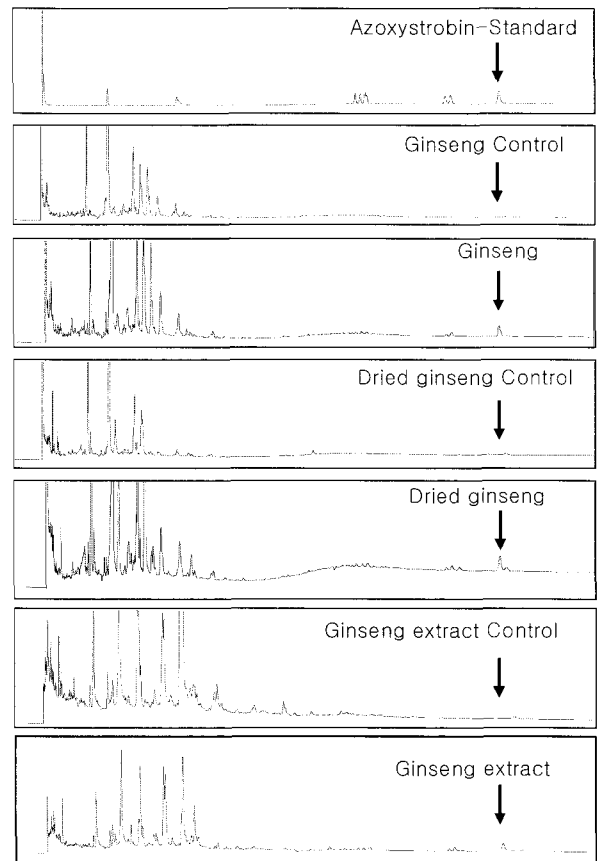


Fig. 3. Chromatograms of azoxystrobin during ginseng processing.

이 싼 미삼을 본삼과 적정비율로 사용하여 제품을 제조하여 판매하고 있다. 그래서 본 연구에서도 비교적 많은 량의 농약이 잔류된 미삼을 홍삼농축액 제조시 70% 첨가하여 농축액을 제조하여 환산비율과 다른 결과를 보인 것으로 판단되었다. 그리고 각 농약의 melting point(azoxystrobin 116°C, fenhexamid 153°C, cyprodinil 75.9°C)로 감소율을 비교하였을 때 melting point가 75.9°C로 가장 낮은 농약인 cyprodinil이 가장

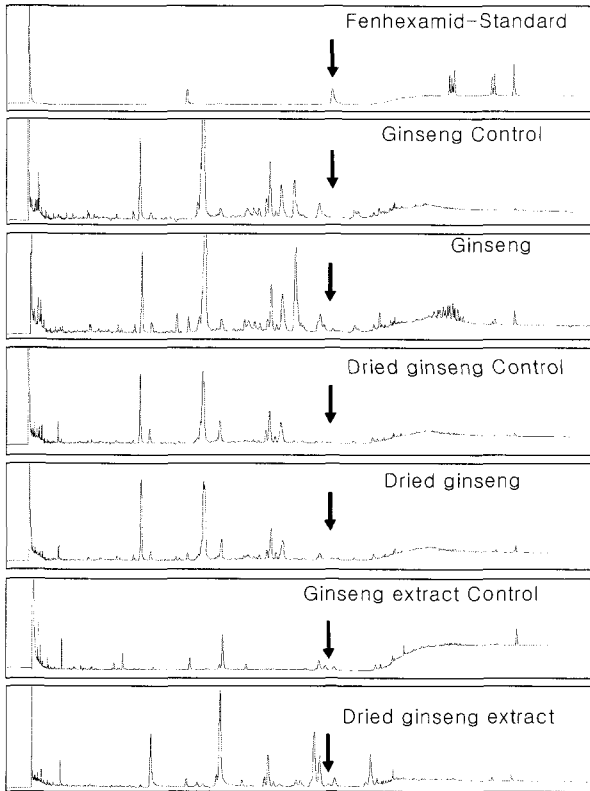


Fig. 4. Chromatograms of fenhexamid during ginseng processing.

높은 감소율을 보였으며 153℃로 가장 높은 fenhexamid는 거의 감소되지 않았다. 이러한 결과는 다른 농약의 가공(wet basis) 및 감소계수(dry basis) 산출시 melting point를 참고하여 감소정도를 어느 정도는 예상할 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 4. Residual amounts during ginseng processing(unit : mg/kg)

	MRLs (Dried ginseng)	Residual amounts		
		Ginseng	Dried ginseng	Ginseng extract
Azoxystrobin	0.5	0.12±0.01	0.28±0.06	0.80±0.09
Fenhexamid	0.5	0.19±0.01	0.59±0.16	2.24±0.21
Cyprodinil	3.0	1.78±0.16	1.37±0.41	4.36±1.39

Table 5. Pesticide processing factor(wet basis) during ginseng processing

	Ginseng	Dried ginseng	Ginseng extract
Azoxystrobin	1.00	2.33	6.67
Fenhexamid	1.00	3.11	11.79
Cyprodinil	1.00	0.77	2.45

Table 6. Pesticide reduction factor(dry basis) during ginseng processing

	Ginseng	Dried ginseng	Ginseng extract
Azoxystrobin	1.00±0.09	0.73±0.16	3.23±0.36
Fenhexamid	1.00±0.06	0.96±0.26	5.74±0.55
Cyprodinil	1.00±0.09	0.24±0.07	1.20±0.38

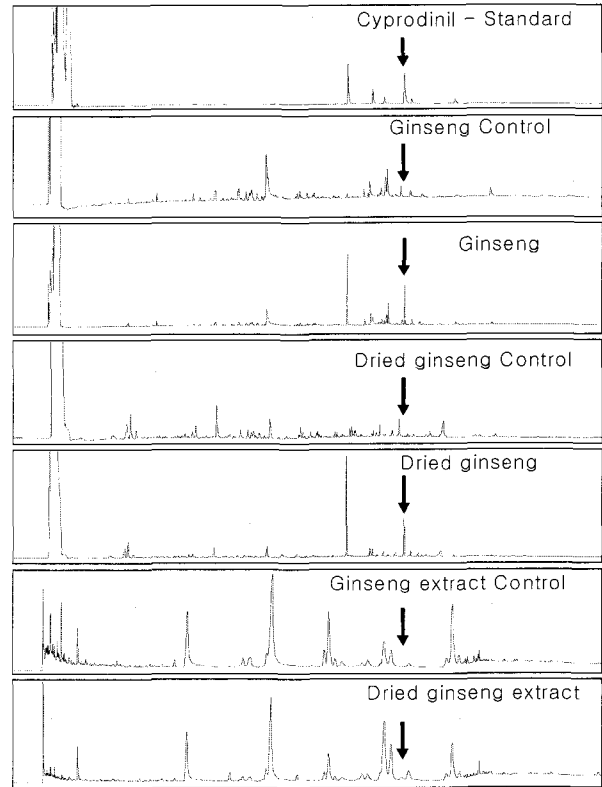


Fig. 5. Chromatograms of cyprodinil during ginseng processing.

Table 6에서 나타낸 농약들의 감소계수(dry basis), 즉 수분을 제외한 건조물에서 농약의 절대량을 환산한 수치를 비교해보면, fenhexamid는 수삼을 기준으로 하여 건삼 에서는 0.96으로 거의 감소하지 않고, 농축액에서는 5.74로 증가하였다. 그리고 cyprodinil의 경우

건삼에서 0.24, 인삼농축액에서 1.20으로 가장 높은 감소율을 보였다. 그리고 azoxystrobin은 수삼을 건삼과 농축액으로 가공하였을 때 건삼에서 0.73, 농축액에서 3.23으로 감소율은 다소 낮은 것으로 나타났다. 위의 결과들을 종합해 보면 농약의 잔류허용기준적용과 관련하여 건삼을 기준으로 적용시 가공중 상당량의 농약이 이미 감소된 상태이므로 이를 기준으로 수삼에 25%기준을 적용하게 되면 수삼의 기준이 지나치게 엄격해져 인삼 경작시 농약사용지침서상 안전사용기준(농약공업협회, 2004)에 준하여 농약을 살포하더라도 수삼에서 잔류허용기준을 초과하는 문제점이 발생될 수 있다. 따라서 현행 잔류허용기준을 가공에 의한 가공(wet basis) 및 감소계수(dry basis)를 감안하여 합리적으로 잔류허용기준을 재·개정할 필요성이 있을 것으로 판단되었다.

인용문헌

Kim H.K. and K.S. Lee (2002) Effect of Coverings on the Growth of Ginseng and the persistency of Procymidone in Growing Soils. Korean J. Environ. Agric. 21(1): pp 24~30.

Kim T.K. and J.E. Kim (1999) Extraction of Pesticide Residues in Ginseng by Microwave. J. Fd Hyg.

Safety 14(4): pp 365~371.

Lee B.Y. (2003) Status of Korean Ginseng Industry and Development of New Ginseng Products. Food industry and Nutrition 8(2): pp 1~9.

Roh S.W., H.H. Kim, Y.C. Ku, J.S. Jo and J.Y. Pyon (2002) Occurrence and Distribution of Weeds in Ginseng Gardens in Korea. Kor. J. Weed Sci. 22(4): pp 350~358.

농림부 (1996) 농림수산부령 제1238호, 인삼산업법 (1996.7.1)

농약공업협회 (2004) 농약사용지침서

농촌진흥청 (2001) 식품성분표 제6개정판

보건복지부 (1995) 보건복지부 고시 제 1995-42호

보건복지부 (1995) 보건복지부 고시 제 1995-66호

식품의약품안전청 (2001) 식품의약품안전청 고시 제 2001-4호

식품의약품안전청 (2002) 식품의약품안전청 고시 제 2002-1호

식품의약품안전청 (2002) 식품의약품안전청 고시 제 2002-66호

식품의약품안전청 (2004) 식품의약품안전청 고시 제 2004-18호

식품의약품안전청 (2004) 건강기능성식품공전

식품의약품안전청 (2004) 식품공전

Study on Reduction Factors of Residual Pesticides in Processing of Ginseng (1)

Moo Hyeog Im^{*}, Kwang Il Kwon¹, Kun Sang Park, Dong Mi Choi, Moon Ik Chang, Ji Yoon Jeong, Kyung Jin Lee², Won Kap Yun, Moo Ki Hong and Gun Jo Woo (*Food Safety Evaluation Department Korea Food and Drug Administration, ¹The Food Safety Center Daesang Corporation, ²Korea Health Supplement Association*)

Abstract : The aim of this study was to establish the maximum residue limits(MRLs) of fenhexamid, azoxystrobin and cyprodinil pesticides in ginseng products. The pesticides were applied to the cultivation field of ginseng, and they were harvested and processed to make dried ginseng and ginseng extract. The reduction factors of residual pesticides were calculated by determination of the pesticides in each processing stage of ginseng. Reduction factor (dry basis) of pesticides (azoxystrobin, fenhexamid, cyprodinil) were 0.73, 0.96 and 0.24 for dried ginseng and 3.23, 5.74 and 1.20 for ginseng extract. All the residual pesticides were reduced by drying or processing of ginseng, however, fenhexamid did not.

Keywords : dried ginseng, ginseng extract, reduction factor, residual pesticides

*Corresponding Author (Tel : +82-2-380-1674, E-mail : imh0119@kfda.go.kr)