

## 인삼 중 DDT(DDD 및 DDE) 분석법의 개발

김성단\* · 조태희 · 한은정 · 박성규 · 한창호 · 조한빈 · 최병현

서울시보건환경연구원 강북농수산물검사소 잔류농약검사팀

### Development of a Simultaneous Analysis Method for DDT (DDD & DDE) in Ginseng

Sung-Dan Kim\*, Tae-Hee Cho, Eun-Jung Han, Seoung-Gyu Park, Chang-Ho Han, Han-Bin Jo, and Byung-Hyun Choi

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

**Abstract** The MRLs (maximum residue limits) of DDT (DDD and DDE) in fresh ginseng, dried ginseng, and steamed red ginseng are set as low as 0.01 mg/kg, 0.05 mg/kg, and 0.05 mg/kg, respectively. Therefore, this study was undertaken to develop a simple and highly sensitive analysis method, as well as to reduce interfering ginseng matrix peaks, for the determination of DDT isomers (o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, and p,p'-DDT) in fresh ginseng, dried ginseng, and steamed red ginseng at the 0.01 mg/kg level. The method used acetonitrile extraction according to simultaneous analysis, followed by normal-phase Florisil solid-phase extraction column clean-up. The purification method entailed the following steps: (1) dissolve the concentrated sample extract in 7 mL hexane; (2) add 3 mL of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (3) vigorously shake on a vortex mixer; (4) centrifuge at 2000 rpm for 5 min; (5) transfer 3.5 mL of the supernatant to the Florisil-SPE (500 mg/6 mL); and (6) elute the SPE column with 1.5 mL of hexane and 10 mL of ether/hexane (6:94). The determination of DDT isomers was carried out by a gas chromatography-electron capture detector (GC-μECD). The hexane and ether/hexane (6:94) eluate significantly removed chromatographic interferences, and the addition of 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to the acetonitrile extract effectively reduced many interfering ginseng matrix peaks, to allow for the determination of the DDT isomers at the 0.01 mg/kg level. The recoveries of the 6 fortified (most at 0.01 mg/kg) DDT isomers from fresh ginseng, dried ginseng, and steamed red ginseng ranged from 87.9 to 99.6%. The MDLs (method detection limits) ranged from 0.003 to 0.009 mg/kg. Finally, the application of this method for the determination of DDT isomers is sensitive, rapid, simple, and inexpensive.

**Key words:** DDT (DDD & DDE), ginseng, simultaneous analysis

## 서 론

인삼은 동일한 경작지에서 최소 4년에서 6년간 재배를 하기 때문에 병해충 및 잡초방제를 효과적으로 하여야 한다. 병해충 및 잡초방제를 하기 위하여 사용되는 농약은 어느 정도의 잔류성과 독성을 겸비하여야 하므로 농약은 살포된 작물이나 환경 중에 잔류될 수 있다.

인삼 중 기준이 설정되어있는 DDT는 유기염소계 농약으로 공기 중의 DDT, DDD, DDE의 반감기는 2일 이내이지만, 토양에서의 DDT는 미생물에 의해 서서히 분해되어 반감기가 2-15년 정도로 잔류성이 길다. 따라서 환경 중의 잔류성 문제로 DDT는 1973년에 생산 및 판매가 금지되어(1-2) 현재는 사용되지 않는 농약이지만, 인삼 중 농약을 검토할 때에는 이들의 잔류성을 분석한

다(3-6).

DDT는 자연계 중에서 분해과정을 거쳐 DDE, DDD 등의 대사산물이 생성된다(7). 즉, 상용 살충제 DDT는 4,4'-DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) 77%, 이성질체인 2,4-DDT 15%와 소량의 기타 물질로 이루어져 있다. 토양에서 4,4'-DDT는 DDE(1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethylene)와 DDD(1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane)로 분해되며 2,4-DDT도 그에 상응하는 물질로 분해된다. 지용성이 높은 DDT는 농작물로부터 직접 경구적으로 인체의 지방층에 또는 간접적으로 인체에 이행 축적되어 만성중독을 일으키는 것으로 알려져 있으며, DDE 및 DDD 모두 건강장애를 일으킬 수 있는 물질들이다. 따라서 안전하고 품질좋은 인삼제품을 공급할 수 있도록 재배, 생산에서 수확 후 취급까지 미칠 수 있는 위해 요소 차단을 위한 관리규범과 그 관리 사항을 소비자에게 알 수 있도록 하는 체계인 우수농산물관리제도(good agricultural practice: GAP)의 시행이 필요하다(8-9).

식품의약품안전청(10)에서는 매년 사용등록 농약의 종류가 점차 증가됨에 따라 2007년 10월 현재 인삼제품에 대해서 33종의 농약에 대한 기준을 설정하고 있다. 특히 식품공전(10) 중 인삼의 DDT(p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD 및 p,p'-DDE의 합계) 농약 잔류허용기준(MRLs for ginseng)을 수삼 0.01 mg/kg, 홍삼

\*Corresponding author: Sung-Dan Kim, Pesticides Analysis Team, Kangbuk Agro-Fishery Products Inspection Center, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, 1140-55 Jegi-dong, Yakryoung-gil, Dongdaemun-gu, Seoul 130-062, Korea

Tel :82-2-968-5096

Fax :82-2-964-8174

E-mail : sungdank@paran.com

Received November 14, 2007; accepted February 8, 2008

0.05 mg/kg, 홍삼농축액 0.1 mg/kg, 건삼 0.05 mg/kg 및 인삼농축액 0.1 mg/kg으로 미량의 기준을 구분하여 제시하고 있다.

인삼의 화학성분은 인삼의 약리효능을 나타내는 유효성분으로 사포닌 배당체 3-6%(프로토포파낙사다이올계 24종, 프로토포파낙사트리올계 사포닌 11종, 올레아놀린산계 사포닌 1종), 합질소화합물이 12-16%(단백질, 아미노산, 펩타이드, 핵산, 알칼로이드), 지용성 성분 1-2%(지질, 지방산, 정유성분, 테르페노이드, 폴리사세틸렌 페놀화합물 등), 비타민 0.05%, 탄수화물 60-70%, 회분 4-6% 등으로 이루어져 있다(11).

일반적으로 잔류농약 분석을 위해서는 첫째, 시료로부터 농약을 추출하는 과정과 둘째, 시료 추출물 중에 공존하는 여러 가지 방해 성분을 제거하는 정제 과정을 거쳐야 한다. 최근 매년 잔류농약의 종류가 증가함에 따라 인삼 중에 잔류되는 다성분 농약 추출을 SFE(supercritical fluid extraction)(12-14), 초음파추출(ultrasonic extraction)(15)을 이용하여 동시에 신속히 분석하려는 동시다성분 분석방법의 개발이 점차 증가하고 있다. 한편 일반 농산물과는 달리 인삼 중에 잔류되는 다성분 농약을 동시에 신속히 분석하기 위해서는 인삼으로부터 위의 인삼고유성분을 제거하는 시료 처리법 및 분석방법에 대한 개발이 필요하여(16-17) SPE(solid-phase extraction)(18), SPME(solid-phase microextraction)(19-20), 황산처리(15,21) 방법을 시도하고 있다.

그러나 현재 식품공전의 “인삼 중 농약잔류시험법”의 잔류농약 분석방법은 다량의 유기용매의 사용과 더불어 추출 시 장시간이 소요되므로 다량의 시료를 신속히 분석하는 데는 비경제적 및 비효율적인 점 등이 지적되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 농산물에서 시행하고 있는 Mills의 방법을 개선한 CDFA의 다성분 분석법(22-23)을 근거로한 식품공전 중 83번 방법(10)의 도입이 검토되었으나, 짧은 분석시간에 비해 미량 잔류되어있는 DDT와 인삼의 고유성분 등이 분리되지 않아 분석 시 어려움이 있었다.

따라서 본 연구에서는 인삼제품에 잔류될 수 있는 미량의 DDT를 단시간에 분석할 수 있으며, 인삼의 고유성분을 제거하여 재현성과 정확성을 높일 수 있도록 동시다성분 분석법을 개선하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 재료

2006년 5-8월중 서울지역 약령시장에서 유통되고 있는 국산 및 수입산 수삼, 건조인삼, 홍삼을 구입하여 동시다성분 분석방법에 의하여 DDT(DDD & DDE)가 잔류되지 않은 것을 균질화하여 분석시료로 사용하였다.

### 시약 및 기구

DDT(DDD 및 DDE) 표준품은 Dr. Ehrenstorfer(Augsburg, Germany) 제품을 사용하였다. 추출용매와 정제용매로 사용된 아세토니트릴, 아세톤, 헥산은 잔류농약분석용 Honeywell(Morristown, NJ, U.S.A.), 석유에텔, 에틸은 잔류농약분석용 Wako(Osaka, Japan) 제품, 황산과 후로리실은 Wako제품, 염화나트륨은 TEDIA(Fairfield, OH, USA)제품을 사용하였다.

Shark skin 여과지는 E&K(Santa Clara, CA, USA), Nylon syringe filter(13 mm, 0.2 µm)는 Whatman(Middlesex, UK), 정제용 SPE-Florisil(500 mg/6 mL, 1000 mg/6 mL, 2000 mg/6 mL), SPE-Silica는 Phenomenex(Torrance, CA, USA) 및 SPE-plus C18은 Waters(Milford, MA, USA)제품을 사용하였다.

### 장비

홍삼 및 건조인삼의 분쇄기는 SM100 comfort(Retsch, Haan, Germany)와 Hanil mixer(Hanil, Changwon, Korea)제품, 수삼 분쇄기는 Blixer 5 A Plus(Robot Coupe, Jackson, MS, USA), 균질기는 Omni Macro Homogenizer(Omni International, Marietta, GA, USA), 농축기는 N-EVAP 112 nitrogene evaporator 와 OA-SYS heating system(Organomation Associates, Inc., Berlin, MA, USA) 제품, 원심분리기는 MX-301(TOMY KOGYO, Tokyo, Japan)제품을 사용하였다.

### 기기분석

잔류농약의 정성 및 정량 분석을 위한 GC(gas chromatography)는 µECD(electron capture detector)가 장착된 6890N(Agilent, Santa Clara, CA, USA)제품을 사용하였으며, 분석용 column은 DB-1701과 HP-5(30 m, 0.32 mm I.d., 1.0 µm film thickness, J & W Scientific, Folsom, CA, USA)를 선택하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 230°C와 280°C로 설정하였으며, 이동상으로는 질소(0.8 mL/min)를 사용하였으며, 희석된 시료는 splitless로 1 µL가 주입되었다. 오븐의 온도는 150°C에서 시료를 주입하고 0.5분간 유지한 후 30°C/min의 비율로 190°C까지 승온하여 0.2분간 유지 후, 다시 1°C/min의 비율로 195°C까지 승온하고 0.2분간 유지하고, 5°C/min의 비율로 210°C까지 승온하여 0.2분간 유지한 뒤, 계속 1°C/min의 비율로 221°C까지 승온하여 0.2분간 유지하고 30°C/min의 비율로 220°C까지 승온하여 10분간 유지하였다.

### 표준액 조제

검량선은 o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT 표준품으로 100 µg/mL stock solution을 만든 뒤 헥산으로 희석하여 0.001-10 µg/mL정도의 범위가 되도록 표준용액을 조제하여 작성하였다. 앞의 GC-µECD조건에서 DDT(DDD 및 DDE)의 머무름시간, 각 이성체로의 분리검출율과 S/N ratio 3 이상의 기기적 검출한계(limit of detection, LOD)를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

### SPE 및 용매에 따른 정제

인삼 고유성분을 효율적으로 제거할 수 있는 방법을 확립하기 위하여 식품공전 중 83번인 동시다성분법(10)에 따라 균질화된 홍삼분말 20 g에 o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT 표준품을 1 mg/kg의 농도가 되도록 첨가하여 증류수 60 mL를 넣고 1시간 정치한 뒤 3,000 rpm에서 4분간 추출하였다. 정제는 SPE-Florisil(500 mg, 1,000 mg, 2,000 mg)과 SPE-Silica(1,000 mg)를 사용하고 정제용매(ether 함유 hexane의 ether)는 농도를 0, 6, 15, 30, 50%로 변화시켜 유출 및 분획한 후 GC-µECD로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

### 황산처리에 따른 정제

저농도 DDT(DDD 및 DDE)분석 시 SPE 및 정제용매의 변화에도 인삼 고유성분이 잔류되어 인삼성분의 피크와 DDT(DDD 및 DDE) 피크가 겹쳐 분리되지 않는 문제를 해결하기 위하여, 추출 후 농축된 시료에 황산처리를 하여 정제하였다. 이를 위해 DDT(DDD 및 DDE)의 황산에 대한 안정성을 확인하기 위하여 0.1 µg/mL 농도의 DDT(DDD 및 DDE) 표준품 2 mL에 황산 2 mL를 첨가하여 vortex mixer에서 세계 혼합한 후 원심분리(2000 rpm, 5분)하고 GC-µECD로 분석하였다. 이와 함께 저농도의 DDT(DDD 및 DDE)잔류 시의 회수율을 확인하기 위하여 동시다성분법에 따라 표준품 DDT(DDD 및 DDE)를 균질화된 홍삼분말

**Table 1. DDT related compounds identified in GC- $\mu$ ECD**

Common name	DB-1701 column				HP-5 column			
	Retention time (min)	Identied pesticide (area %)		LOD <sup>1)</sup> ( $\mu$ g/mL)	Retention time (min)	Identied pesticide (area %)		LOD ( $\mu$ g/mL)
o,p' - DDE	17.36	o,p'-DDE	99.2	0.001	16.63	o,p'-DDE	99.6	0.001
p,p' - DDE	19.64	p,p'-DDE	99.6	0.001	18.62	p,p'-DDE	99.5	0.001
o,p' - DDD	21.90	o,p'-DDD	99.3	0.001	19.19	o,p'-DDD	99.2	0.001
p,p' - DDD	23.45	p,p'-DDD	99.2	0.001	21.62	p,p'-DDD	98.9	0.001
o,p' - DDT	22.55	o,p'-DDE	2.1	0.001	21.83	o,p'-DDE	3.4	0.001
		o,p'-DDD	20.0		21.83	o,p'-DDD	19.6	
		o,p'-DDT	73.4		21.83	o,p'-DDT	73.2	
		p,p'-DDE	12.3		23.10	p,p'-DDE	10.7	
p,p' - DDT	23.91	p,p'-DDD	29.9	0.002	23.10	p,p'-DDD	27.5	0.002
		p,p'-DDT	55.1		23.10	p,p'-DDT	58.5	

<sup>1)</sup>LOD = limit of detection

**Table 2. Recoveries of DDT related compounds processed with different normal-phase SPEs**

Sep-Pak	Recovery $\pm$ SD(%)									
	Hexane		6% ether in hexane		15% ether in hexane		30% ether in hexane		50% ether in hexane	
	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column
Florisol 500 mg	25.6 $\pm$ 3.6	24.9 $\pm$ 2.6	48.4 $\pm$ 5.5	45.8 $\pm$ 4.2	13.6 $\pm$ 1.7	14.7 $\pm$ 1.1	6.8 $\pm$ 0.9	8.5 $\pm$ 1.2	2.1 $\pm$ 0.2	1.9 $\pm$ 0.3
Florisol 1,000 mg	19.9 $\pm$ 2.2	20.6 $\pm$ 1.5	43.0 $\pm$ 4.8	45.7 $\pm$ 6.3	18.1 $\pm$ 0.8	17.5 $\pm$ 1.3	9.3 $\pm$ 1.2	7.0 $\pm$ 0.7	3.7 $\pm$ 0.7	4.0 $\pm$ 0.5
Florisol 2,000 mg	8.9 $\pm$ 1.4	7.3 $\pm$ 0.9	45.6 $\pm$ 5.1	48.5 $\pm$ 5.7	25.0 $\pm$ 3.4	26.6 $\pm$ 3.7	12.8 $\pm$ 2.0	14.1 $\pm$ 0.8	6.2 $\pm$ 0.8	7.1 $\pm$ 0.8
Silicalgel 1,000 mg	17.3 $\pm$ 1.9	18.5 $\pm$ 2.1	57.5 $\pm$ 7.0	60.1 $\pm$ 7.4	12.2 $\pm$ 2.2	13.7 $\pm$ 2.2	7.4 $\pm$ 1.1	6.5 $\pm$ 1.0	3.2 $\pm$ 0.7	2.6 $\pm$ 0.5

**Table 3. Effect of sulfuric acid treatment for DDT related compounds analysis**

Sulfuric acid (%)	Recovery rate of DDT related compounds $\pm$ SD (%)									
	1 ( $\mu$ g/mL)		0.5 ( $\mu$ g/mL)		0.1 ( $\mu$ g/mL)		0.05 ( $\mu$ g/mL)		0.01 ( $\mu$ g/mL)	
	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column	DB-1701 column	HP-5 column
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	91.7 $\pm$ 8.6	85.6 $\pm$ 9.4	121.1 $\pm$ 10.1	99.8 $\pm$ 13.3	112.3 $\pm$ 15.6	121.8 $\pm$ 17.7	125.3 $\pm$ 9.5	----	134.0 $\pm$ 16.0	----
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.0 $\pm$ 7.4	85.5 $\pm$ 10.2	98.9 $\pm$ 9.2	84.2 $\pm$ 12.5	121.3 $\pm$ 14.8	132.8 $\pm$ 15.1	126.0 $\pm$ 11.8	----	120.0 $\pm$ 15.9	----
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	106.4 $\pm$ 6.9	90.4 $\pm$ 8.3	95.6 $\pm$ 8.4	85.8 $\pm$ 11.3	102.0 $\pm$ 9.3	107.0 $\pm$ 10.5	112.0 $\pm$ 14.8	----	118.3 $\pm$ 12.7	----
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	89.6 $\pm$ 5.5	78.4 $\pm$ 4.1	97.6 $\pm$ 3.9	86.9 $\pm$ 5.9	99.0 $\pm$ 4.6	115.0 $\pm$ 6.4	96.7 $\pm$ 5.7	----	95.0 $\pm$ 4.8	----
40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96.8 $\pm$ 4.8	85.1 $\pm$ 3.7	99.3 $\pm$ 5.1	82.1 $\pm$ 5.5	100.8 $\pm$ 6.4	101.8 $\pm$ 6.7	95.0 $\pm$ 5.3	----	93.9 $\pm$ 4.7	----
50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94.9 $\pm$ 4.3	78.8 $\pm$ 2.7	97.7 $\pm$ 3.3	83.8 $\pm$ 2.2	98.8 $\pm$ 5.6	122.2 $\pm$ 4.8	97.2 $\pm$ 4.5	----	98.3 $\pm$ 5.4	----

에 1-0.01 mg/kg 수준으로 첨가하여 증류수 60 mL를 넣고 1시간 정치한 뒤 3,000 rpm에서 4분간 추출 후, 농축된 추출물을 hexane에 녹이고 황산농도를 5, 10, 20, 30, 40, 50%로 변화하여 첨가하고 vortex mixer에서 세계 혼합한 후 원심분리(2,000 rpm, 5분)한 뒤 상등액을 SPE-Florisol(500 mg)에 주입 후 6% ether 함유 hexane 10 mL로 유출하여 농축하고 20% acetone/hexane 2 mL에 녹여 GC- $\mu$ ECD로 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다.

**회수율 및 검출한계**

인삼 중 미량으로 잔류된 DDT(DDD 및 DDE) 분석 시 동시 다성분법을 개선한 황산처리 및 SPE-Florisol(500 mg) 정제법의 인삼종류별 정확도와 정밀도를 다음과 같이 확인하였다. DDT(DDD 및 DDE)가 검출되지 않은 균질화된 수삼, 건조인삼분말, 홍삼분말에 DDT(DDD 및 DDE) 표준품을 0.01 mg/kg 농도가 되도록 첨가하여 Fig. 2의 분석흐름도와 같이 추출 및 정제하고 GC- $\mu$ ECD로 분석한 뒤 피크 면적을 측정하여 앞서 작성한 검량선으로부터 얻은 농도를 기초로 회수율을 구하여 Table 4에 나타내었다.

또한 위와 같은 황산처리 및 SPE-Florisol(500 mg) 정제방법의 검출한계는 미국 Environmental Protection Agency(EPA)의 Method 508(24) 및 Code of Federal Regulation(CFR)(25)에 따른 Method Detection Limits(MDL)방법을 채택하여 11회 분석 및 계산한 뒤 Table 4에 나타내었다.

**결과 및 고찰**

DDT의 이성질체인 o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT 표준품을 GC- $\mu$ ECD로 분석한 결과 Table 1에서의 머무름시간과 같이 각 컬럼별 이성질체 모두 분리되었으며, 검량선은 0.001-10  $\mu$ g/mL 범위에서 0.997 이상의 정의 상관관계(r)를 보였다. 각 이성질체는 GC- $\mu$ ECD에서 감응성이 매우 커서 기기적 검출한계(LOD, limit of detection)가 0.001-0.002  $\mu$ g/mL로 낮았으며, o,p'-DDT와 p,p'-DDT는 일정한 비율에 따라 각각의 이성질체로 분해되어 분리 검출되었다.

**Table 4. Recoveries of DDT related compounds processed with 30% sulfuric acid treatment and SPE(florisil) clean-up from fortified ginsengs**

Fortified pesticide	MDL <sup>1)</sup> (µg/mL)	Identified compound	Fresh ginseng	Dried ginseng	Ginseng steamed red
			Recovery rate ± SD (%)	Recovery rate ± SD (%)	Recovery rate ± SD (%)
o,p' - DDE	0.003	o,p'-DDE	94.8 ± 2.9	93.9 ± 4.4	92.0 ± 5.6
p,p' - DDE	0.003	p,p'-DDE	89.9 ± 3.3	92.7 ± 5.2	91.9 ± 2.1
o,p' - DDD	0.005	o,p'-DDD	92.5 ± 4.9	91.8 ± 4.6	87.9 ± 3.6
p,p' - DDD	0.007	p,p'-DDD	90.8 ± 4.3	89.7 ± 3.3	99.6 ± 5.3
o,p' - DDT	0.009	o,p'-DDD	59.6 ± 2.7	60.8 ± 5.9	68.2 ± 4.1
		o,p'-DDT	31.5 ± 1.5	32.2 ± 2.8	27.3 ± 3.5
p,p' - DDT	0.008	p,p'-DDE	8.3 ± 0.9	ND <sup>2)</sup>	ND
		p,p'-DDD	68.1 ± 2.9	24.0 ± 2.1	14.0 ± 1.5
		p,p'-DDT	19.1 ± 3.5	68.9 ± 3.2	81.2 ± 5.1

<sup>1)</sup>MDL, method detection limit.<sup>2)</sup>ND, not detected.

### SPE 및 용매에 따른 정제효율

식품공전의 인삼 중 DDT(DDD 및 DDE) 시험법(10)은 인삼 고유성분을 제거하여 GC-µECD 분석 시 크로마토그램에서 피크 수를 많이 감소시키나, 회수율이 컬럼별(DB-1701, HP-5) 14.1±1.2와 12.6±2.0%로 낮을 뿐만 아니라 추출 및 정제에 필요한 시간이 길고 다량의 용매 및 많은 노동력이 필요하였다.

한편 농산물에서 시행되고 있는 CDFA의 다성분 분석법을 근거로 한 식품공전의 83번 방법인 동시다성분법은 식품공전의 인삼 중 DDT(DDD 및 DDE)시험법에 비해 추출 및 정제에 필요한 시간이 짧으며 소량의 용매사용 및 단순한 시험방법으로 식품공전의 인삼 중 DDT(DDD 및 DDE)시험법의 단점을 극복할 수 있었다. 그러나 회수율이 컬럼별 각각 37.3±2.8과 32.5±3.1%로 여전히 낮을 뿐만 아니라, 정제효율이 낮아 Fig. 1의 1)번 가스크로마토그램과 같이 많은 인삼고유성분의 피크가 DDT 피크에 영향을 주어 분석에 어려움이 있었다.

추출, 정제시간, 용매의 사용량 및 노동력의 문제를 해결하고 인삼 고유성분의 피크와 DDT 피크 분리를 위한 높은 정제효율 및 회수율 나타내는 방법을 모색하기 위하여 동시다성분법 중 SPE의 종류 및 용매의 조성을 변화하여 정제효율을 살펴본 결과는 Table 2와 같다.

Florisil 충전량이 500 mg인 SPE는 정제 용매조성이 헥산에서 평균 25.3±3.1%의 회수율과 6% 에테르 함유 헥산에서 평균 47.1±4.9%의 회수율을 보였다. 따라서 DDT(DDD 및 DDE) 표준품의 첨가량에 대한 총 72.35%의 회수율을 보여 헥산 및 6% 에테르 함유 헥산의 용매조성에서 첨가량의 대부분이 용출되었다. 그러나 15% 에테르 함유 헥산에서는 용출량이 작았으며 인삼성분까지 용출되어 DDT 피크 분리에 어려움이 생겼다. 이와 같은 양상은 SPE의 Florisil 충전량이 1,000 mg과 2,000 mg에서도 같은 양상을 나타내었다. 특히 2,000 mg의 경우 헥산 및 6% 에테르 함유 헥산으로 용출한 이후에도 15% 에테르 함유 헥산 용출에서 여전히 첨가량의 평균 25.8±3.6%의 DDT(DDD 및 DDE)가 계속 용출되어 나왔다. 이와함께 헥산 및 6% 에테르 함유 헥산까지의 정제 시 SPE의 Florisil 충전량이 많을수록 회수율은 감소하였으나 정제도는 다소 증가하였다.

즉 Fig. 1에서와 같이 홍삼분말에 DDT(DDD 및 DDE) 표준품을 첨가 후 동시다성분법으로 추출 및 정제한 1)번의 경우보다 SPE-Florisil을 이용하여 헥산 및 6% 에테르 함유 헥산으로 정제한 2)번의 경우에 인삼 성분을 효율적으로 제거하여 인삼고유 피크를 현저히 감소시킨 것 확인할 수 있었다.

이와 함께 SPE-Silicagel 1000 mg이 충전된 SPE는 헥산 및 6% 에테르 함유 헥산으로 정제한 경우 회수율이 평균 76.7±4.6%로 높았으나 GC-µECD의 크로마토그램을 살펴본 결과 SPE-Florisil 1,000 mg보다 복잡한 피크형태를 이루었다.

따라서 SPE의 종류 및 정제용매의 농도별 회수율을 살펴본 결과, 인삼 중 DDT(DDD 및 DDE)의 가장 효율적인 추출 및 정제법은 동시다성분법으로 추출 후 Florisil 500 mg의 SPE를 선택하여 헥산 및 6% 함유 헥산으로 용출하는 것이 회수율과 정제효율면에서 효과적이었다.

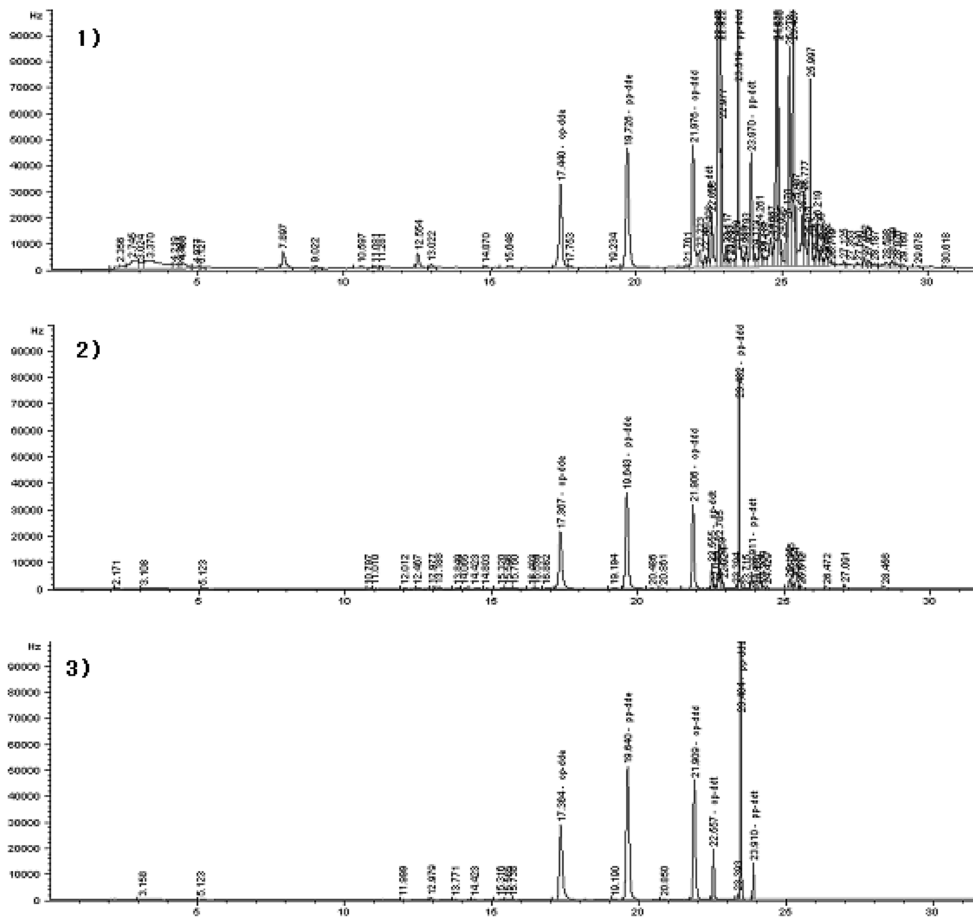
### 황산처리에 따른 정제효율

현재 식품공전(10) 중 인삼의 DDT(p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE의 합계) 농약 잔류허용기준(MRLs for ginseng)은 수삼 0.01 mg/kg, 홍삼 0.05 mg/kg, 건삼 0.05 mg/kg으로 낮게 제시하고 있다. 따라서 GC-µECD 분석 시 낮은 농도의 DDT(DDD 및 DDE) 피크에 인삼 고유성분의 영향이 없도록 하여야 한다. 그러나 앞서 확립된 정제방법은 저농도의 DDT(DDD 및 DDE) 분석 시 여전히 인삼성분이 잔류되어 방해피크로 작용하므로 분석에 어려움이 따르게 된다. 따라서 저농도의 DDT(DDD 및 DDE) 피크 분리를 위하여 인삼 고유성분을 제거되도록 황산처리법을 시도하였다.

이에 앞서 DDT(DDD 및 DDE)의 황산에 대한 안정성을 판단하기 위하여 o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT 표준품 0.1 µg/mL에 황산을 동량 첨가하여 세계 혼합 후 원심분리하여 GC-µECD로 분석한 결과 6개의 DDT 이성질체 모두 91.5±3.9-98.9±3.5%의 높은 회수율을 보여 황산에 의해 분해되지 않는 것으로 나타났다.

DDT(DDD 및 DDE 포함)를 각각 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mg/kg 농도로 첨가한 홍삼분말을 동시다성분법으로 추출 및 농축 후에 5, 10, 20, 30, 40, 50% 황산을 첨가하고 세계 혼합한 뒤 원심분리한 상층액을 Florisil-SPE(500 mg)에 주입하여 헥산 및 6% 함유 헥산으로 용출한 후 분석한 결과는 Table 3과 같다.

즉 표에서 볼 수 있듯이 5% 황산처리 시 0.5 mg/kg 보다 낮은 DDT(DDD 및 DDE 포함)함량에서는 첨가량에 비해 회수율이 점점 증가하였다. 이것은 인삼 고유성분이 제대로 제거되지 않아 baseline이 높고 인삼성분과 DDT(DDD 및 DDE 포함) 피크의 분리가 떨어지기 때문으로 생각한다. 10%와 20% 황산처리 시에는 0.1 mg/kg보다 낮을 때 위와 같은 양상처럼 회수율이 첨가량보다 높게 나왔다. 그러나 30, 40 및 50% 황산처리 시에는 1-



**Fig. 1. Comparison of chromatogram according to clean-up.**

- 1) Simultaneous analysis.
- 2) SPE-florisil clean-up(hexane 5 mL + 6 %ether in hexane 10 mL) after extracting of simultaneous analysis.
- 3) SPE-florisil clean-up(hexane 5 mL + 6%ether in hexane 10 mL) with 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment after extracting of simultaneous analysis.

0.01 mg/kg DDT(DDD 및 DDE 포함) 첨가량 전체에서 회수율 차이가 거의 없었다.

이와 함께 Fig. 1의 3)의 크로마토그램에서 볼 수 있듯이 DDT(DDD 및 DDE) 표준품을 첨가한 홍삼분말을 동시다성분법으로 추출 후 황산처리하여 헥산 및 6% 함유 헥산으로 정제하는 것이 인삼성분의 피크를 현저히 감소시켰다.

그러므로 인삼고유성분을 제거하고 안정적인 회수율을 유지하기 위하여 0.1 mg/kg 이하의 농도에서는 30% 황산처리를 하여야 GC-μECD 크로마토그램에서 인삼고유성분 피크의 영향이 없게 되므로, 0.1 mg/kg 이하의 저농도 분석 시에는 30% 황산처리를 선택해야 할 것으로 생각한다.

또한 컬럼별 회수율을 살펴보면 HP-5는 0.05 mg/kg 이하 농도에서는 검출되지 않는 반면, DB-1701이 인삼성분과 DDT(DDD 및 DDE 포함) 피크 분리도가 좋아 낮은 농도까지도 검출되었고 균일한 회수율을 나타내었다.

따라서 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 인삼 중 저농도 DDT(DDD 및 DDE 포함, 0.01-0.05 mg/kg)의 분석을 위해서는 동시다성분법으로 추출 후 30% 황산으로 처리하여 Florisil-SPE(500 mg)를 이용한 헥산 및 6% 함유 헥산으로 용출하는 방법이 가장 효율적인 것으로 생각하여 분석흐름도를 Fig. 2에 나타내었다.

**인삼종류별 회수율 및 검출한계 측정**

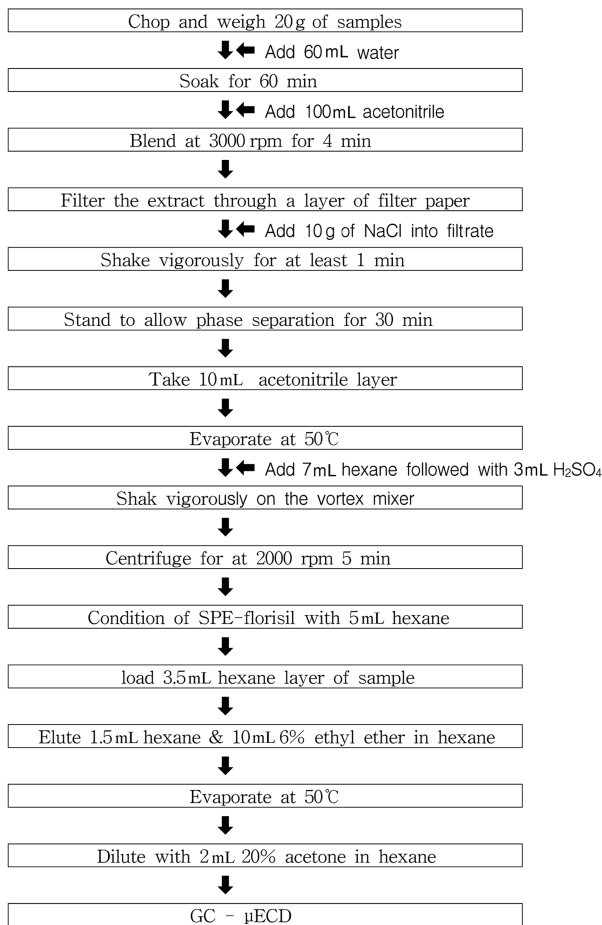
현재 인삼류의 DDT 기준이 0.01-0.05 mg/kg이므로 앞서 확립된 추출 및 정제방법을 이용하여 인삼종류별 저농도(0.01-0.05 mg/kg)로 잔류된 DDT(DDD 및 DDE 포함) 분석 가능성을 알아보기 위하여, 균질화된 수삼, 건조 인삼분말, 홍삼분말에 0.01 mg/kg 농도가 되도록 DDT를 첨가한 후 회수율을 살펴본 결과는 Table 4와 같다.

수삼, 건조인삼, 홍삼 모두에서 6가지 DDT 이성질체가 87.9% 이상의 높은 회수율을 보였으며 표준편차는 0.9-5.9%였다. 이것은 Zhao 등(21)의 첨가량이 0.1 mg/kg에서 회수율이 76.6-90.1%였다는 보고보다 더 낮은 농도에서 이루어졌다. 한편 o,p'-DDT는 o,p'-DDD, o,p'-DDT로 분리 검출되며, p,p'-DDT의 경우 수삼에서는 p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT로 분리 검출되나 건조인삼 및 홍삼에서는 p,p'-DDD, p,p'-DDT로 분리 검출되었다.

또한 동시다성분법 추출 후 황산처리 및 SPE-Florisil(500mg) 정제방법을 이용한 수삼, 건조인삼, 홍삼의 DDT(DDD 및 DDE 포함) 이성질체의 검출한계는 평균 0.003-0.009 mg/kg으로 낮게 나왔다.

**요 약**

GC-μECD 이용한 수삼, 건조인삼, 홍삼 중 DDT(o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT)의 효율적인 분석



**Fig. 2 Procedure for GC- $\mu$ ECD analysis of DDT related compounds in ginsengs.**

방법을 살펴본 결과는 다음과 같다.

단순하며 소량의 용매를 사용하는 동시분석법을 이용하여 인삼으로부터 DDT(DDD 및 DDE포함)를 추출하고 헥산 및 6% 에테르 함유 헥산으로 SPE-Florisil(500 mg) 정제하는 것이 GC- $\mu$ ECD 크로마토그램에서 인삼고유성분과 DDT(DDD 및 DDE포함) 피크의 분리도와 회수율 측면에서 가장 효율적이었다. 또한 인삼 중 저농도(0.01-0.05 mg/kg) DDT(DDD 및 DDE포함) 이성질체를 SPE-Florisil(500 mg) 정제 전 30% 황산 처리 후 원심분리로 인삼 고유성분을 제거하여 정확성을 높였다. 동시다성분법 추출 후 황산처리 및 SPE-Florisil(500 mg) 정제방법을 이용한 수삼, 건조 인삼분말, 홍삼분말에 DDT(DDD 및 DDE포함) 이성질체 표준용액을 0.01 mg/kg 농도가 되도록 첨가하여 실험한 회수율은 87.9-99.6%이었으며 표준편차는 0.9-5.9%였다. 또한 검출한계(Method Detection Limits)는 0.003-0.009 mg/kg이었다.

## 문 헌

- Lee SH, Hong JW. Gaejung Nongyakhak (Revised Pesticides). Hyangmunsa, Seoul, Korea. pp. 128-131 (2003)
- Tomlin CDS. The Pesticide Manual. BCPC Publications, Berkshire, UK, pp. 1276 (2002)
- Park CK, Ma YS. Organochlorine pesticide residues in agricultural soils-1981. Korean J. Environ. Agric. 1: 1-13 (2002)
- Lee HK, Lee YD, Park YS, Shin YH. A survey for pesticide residues in major rivers of Korea. Korean J. Environ. Agric. 2: 83-89 (1983)
- Doong RA, Peng CK, Sun YC, Liao PL. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi river estuary, Taiwan. Mar. Pollut. Bull. 45: 246-253 (2002)
- Zulin Z, Huasheng H, Maskouki K, Weiqi C, Junliang Z, Li X. Distribution of organochlorine compounds in water porewater and sediments in Xiamen harbour. Acta Oceanol. Sin. 19: 93-102 (2000)
- Jeong YH, Kim JY, Kim JH, Lee YD, Ihm CH, Hur JH. Choishin Nongyakhak (Latest pesticides). Sigma Press, Seoul, Korea. pp. 146 (2004)
- 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)
- Cho HJ, Hwang IS, Choi BH, Bae CH, Kim MH. Determination of residual pesticides in crude drugs-Gas chromatographic analysis of 18 pesticides. Korean J. Pharmacogn. 32: 200-211 (2001)
- KFDA. Korea Food and Drug Administration. Korea Food Code. Korea Food Industry Association Munyoungsa, Seoul, Korea. pp. 806-837 (2005)
- Park CK, Jeon BS, Yang JW. The chemical components of korean ginseng. Food Ind. Nutr. 8: 10-23 (2003)
- Quan C, Li S, Tian S, Xu H, Lin A, Gu L. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in ginseng. The J. Supercrit. Fluid 31: 149-157 (2004)
- Zhao C, Hao G, Li H, Chen Y. Supercritical fluid extraction for the separation of organochlorine pesticides residue in Angelica sinensis. Biomed. Chromatogr. 16: 441-445 (2002)
- Ling YC, Teng HC, Cartwright C. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in Chinese herbal medicine. J. Chromatogr. A 835: 145-157 (1999)
- Hao L, Xue J. Multiresidue analysis of 18 organochlorine pesticides in traditional chinese medicine. J. Chromatogr. Sci. 44: 518-522 (2006)
- Dejonckheere W, Steurbaut W, Drieghe S, Verstraeten R, Braeckman H. Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits and other selected food items in Belgium, 1991-1993. J. AOAC Int. 79: 97-110 (1996)
- Kim WS, Lee BH, Park HJ. Study on the development of simultaneous analytical method for the residual organic chloride pesticide by gas chromatography. J. Environ. Sci. 5: 561-567 (1996)
- Yang XM, Zhong HN, Yan YC, Yi R, Xu JP. Determination of organochlorine pesticide residue in nine chinese herbs by gas chromatography. Nan Fang Yi Ke Da Xue Xue Bao. 26: 109-110 (2006)
- Hwang BH, Lee MR. Solid-phase microextraction for organochlorine pesticide residues analysis in Chinese herbal formulations. J. Chromatogr. A. 898: 245-256 (2000)
- Sun T, Jia J, Zhong D, Wang Y. Determination of 17 kinds of banned organochlorine pesticides in water by activated carbon fiber-solid microextraction coupled with GC-MS. Anal. Sci. 22: 293-298 (2006)
- Zhao Y, Chen J, Wang X. Application of gas chromatography-mass spectrometry for determination of the organochlorine pesticide residues in ginseng. J. Hyg. Res. 28: 53-54 (1999)
- Lee SM, Papatkakis ML, Feng HMC, Hunter GF, Carr JE. Multi-pesticide residue method for fruits and vegetables. Fresen. J. Anal. Chem. 339: 376-383 (1991)
- USA Food and Drug Administration. Food and Drug Administration pesticide residue monitoring program-residues in foods. J. AOAC Int. 76: 127A (1993)
- EPA. Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection(GC/ECD). Method 8061A-revision 1. Environmental Protection Agency. Washington DC, USA (1996)
- EPA. Definition and procedure for the determination of the method detection limit-revision 1.11. 40CFR. Part 136. Appendix B. Environmental Protection Agency. Washington DC, USA.