

## 인삼 중 종자분의 처리 tolclofos-methyl의 잔류 특성

노현호 · 이재윤 · 박소현 · 이광현<sup>1</sup> · 박효경<sup>2</sup> · 오재호<sup>3</sup> · 임무혁<sup>4</sup> · 권찬혁<sup>4</sup> · 이종근<sup>5</sup> · 우희동<sup>5</sup> · 권기성<sup>6</sup> · 경기성\*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, <sup>1</sup>(주)동방아그로 기술연구소, <sup>2</sup>호서대학교 안전성평가센터,  
<sup>3</sup>식품의약품안전평가원, <sup>4</sup>식품의약품안전청, <sup>5</sup>한국보건산업진흥원, <sup>6</sup>부산지방식품의약품안전청

(Received on September 10, 2012. Revised on September 19, 2012. Accepted on September 23, 2012)

## Residual characteristics of tolclofos-methyl treated by seed dressing in ginseng

Hyun Ho Noh, Jae Yun Lee, So Hyun Park, Kwang Hun Lee<sup>1</sup>, Hyo Kyoung Park<sup>2</sup>, Jae Ho Oh<sup>3</sup>, Moo Hyeog Im<sup>4</sup>, Chan Hyeok Kwon<sup>4</sup>, Joong Keun Lee<sup>5</sup>, Hee Dong Woo<sup>5</sup>, Ki Sung Kwon<sup>6</sup> and Kee Sung Kyung\*

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

<sup>1</sup>Residue Technical Research Institute, Dong Bang Argo Corp., Buyeo 323-930, Korea

<sup>2</sup>Environmental Toxicology Division, Toxicological Research Center, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

<sup>3</sup>National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongwon 363-700, Korea

<sup>4</sup>Korea Food and Drug Administration, Cheongwon 363-700, Korea

<sup>5</sup>Korea Health Industry Development Institute, Cheongwon 363-700, Korea

<sup>6</sup>Busan Regional Food and Drug Administration, Busan 608-829, Korea

**Abstract** This study was carried out to evaluate residual characteristics of tolclofos-methyl in ginseng and elucidate the reason for its high detection rate from fresh ginseng selling at markets. Seeds of ginseng were sowed after seed dressing with tolclofos-methyl and after a year of growth, the young seedlings were transplanted to field. They were then harvested annually until three-years of growth and the pesticide residue was analyzed in them. LOD and LOQ of the pesticide were 0.001 and 0.003 mg/kg, respectively. Recovery test was carried out to validate the analytical method for tolclofos-methyl in ginseng. The ginseng seedlings were fortified with the test pesticide at the level of LOQ, ten times of LOQ and maximum residue concentration of tolclofos-methyl. Its recovery ranged from 77.37 to 100.16%. Residual concentration of tolclofos-methyl in ginseng seedlings just before transplanting and two-year-old ginseng were from 7.58 to 8.05 and from 6.46 to 6.79 mg/kg, respectively. In case of three-year-old ginseng, it was found to be from 4.18 to 4.35 mg/kg. As a result of annual pesticide residue analysis, concentration of the pesticide was found to decrease time-coursely in ginseng. This may be due to decomposition and increasing of fresh weight of the ginseng during the cultivation periods of three years.

**Key words** Ginseng, Tolclofos-methyl, Seed dressing, Pesticide residue

## 서 론

고려인삼(*Panax ginseng* C.A. Meyer)은 우리나라를 대표하는 특산물로 항산화, 면역력 증가, 항암 등의 효능이 알려

지면서 소비량이 지속적으로 늘었으며(Kim, 2009), 경지면적 또한 지속적으로 증가하여 1990년 12,338 ha에서 2009년 19,702 ha에 이르게 되었다(Lee, 2003; MIFAFF, 2010). 또한 인삼은 농가에 고소득을 올려주는 작물이지만 일반적인 발작물과는 다르게 반음지성 식물로 병해충에 취약할 뿐 아니라 한곳에서 4-6년 동안 재배되기 때문에 병해충 및 생리장해가 발생하게 되면 생산량이 감소하고 품질이 저하되

\*Corresponding author

Tel: +82-43-261-2562, Fax: +82-43-271-5921

E-mail: kskyung@chungbuk.ac.kr

기 때문에(Im, 2006) 인삼의 생산량을 증가시키고 품질을 유지하기 위해서는 재배과정에서 농약의 사용은 필수적이다.

인삼은 10월말에서 11월초에 파종하여 1년간 재배하여 봄에 묘삼을 본포에 정식하게 되는데 파종 후 겨울을 지나 봄이 되면서 묘삼은 많은 병해를 입게 된다. 그 대표적인 병이 모잘록병이며, 해당 병이 퍼지기 시작하면 묘삼을 수확할 수 없게 된다. 모잘록병은 종자가 발아되면서 가장 먼저 발생하는 병으로 토양 속에 있는 병원균이 침입하여 땅과 접촉하고 있는 줄기가 암갈색으로 마르면서 잘록해지는 병으로 집단적으로 감염되기 때문에 ‘모조리 병’이라고도 불린다(Kim 등, 2008). 모잘록병을 방제하기 위해서 파종 단계에서 종자에 농약을 분의 처리하여 파종하게 되는데 대표적인 농약이 tolclofos-methyl이다(Im, 2006; KCPA, 2012). Yu 등(1989)은 tolclofos-methyl을 종자에 처리하여 파종한 결과 무처리보다 약 7배의 발아율을 보였으며, 무처리는 모잘록병이 발생하였다고 보고하였다.

그러나 인삼 재배시 사용한 tolclofos-methyl은 인삼에 오랜 기간 잔류하여 유통되는 수삼에서 검출율과 부적합 빈도가 높아 인삼에 종자분의 처리제 tolclofos-methyl은 등록이 취소되었다(KCPA, 2012). 국립농산물품질관리원은 2008년 102점의 부적합 판정 인삼에 잔류하는 농약 중 tolclofos-methyl이 42점으로 가장 높은 부적합율을 보였다고 보고하였으며, 2009년에는 55점의 부적합 인삼 중 24점이 tolclofos-methyl의 잔류허용기준 초과로 인한 부적합 판정이었다고 보고하였다(NAQS, 2009; NAQS, 2010). 그러나 이러한 결과가 종자 분의처리의 결과인지 아니면 인삼 재배 시 살포된 농약 때문인지는 명확하게 밝혀지지 않았다. 국립농산물품질관리원(2012)에서는 35점의 부적합 인삼 중 4점의 수삼에서 tolclofos-methyl로 인한 부적합 판정을 받았으며, 특히 34건의 부적합 판정을 받은 묘삼 중 tolclofos-methyl에 의한 부적합 판정이 27건이었다고 보고하였다. 수삼 중 tolclofos-methyl의 잔류허용기준 초과로 인한 부적합을 감소의 이유는 (주)한국인삼공사 등의 관련 기관에서 안전사용기준 준수 홍보 및 미국 수출 인삼에 대해서는 사용 자체를 금지와 더불어 인삼 중 tolclofos-methyl의 잔류허용기준이 0.3 mg/kg에서 1.0 mg/kg으로 상향조정 되었기 때문이다(KHIDI, 2009; KFDA, 2011). 따라서 본 연구는 인삼 종자에 tolclofos-methyl을 분의 처리하여 묘삼(1년근), 2년근 및 3년근을 수확한 후 잔류농약을 분석하여 인삼 중 종자 분의처리 tolclofos-

methyl의 잔류특성을 구명하기 위하여 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 시험농약

인삼 종자 분의처리제로 등록되어 모잘록병 방제에 사용되고 있는 살균제 tolclofos-methyl을 시험농약으로 사용하였으며, 포장시험에 사용된 제품은 50% 수화제 리조렉스(동방아그로(주))이었다. Tolclofos-methyl 표준품(99%)은 Dr. Ehrenorfer GmbH(독일)의 제품을 사용하였다.

### 포장시험

2009년 11월 음성군 원남면에 소재한 묘삼 예정지에 tolclofos-methyl을 분의 처리하여 33 m<sup>2</sup>의 면적에 파종한 후 2011년 3월에 묘삼을 수확하였으며, 수확한 묘삼을 증평군 증평읍에 위치한 본포 165 m<sup>2</sup>에 정식하였다. 또한 인삼은 관행적인 방법으로 재배한 후 매년 수확하여 잔류농약을 분석하였으며, 농약의 안전사용기준을 Table 1에 제시하였다(KCPA, 2011).

### 잔류분석용 시료 조제 및 기기분석

수삼 시료 20 g을 300 mL tall beaker에 넣고 100 mL의 acetone을 넣어 10,000 rpm에서 2분간 균질화한 후 Celite 545를 통과시켜 흡인 여과하였으며, 50 mL의 acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL의 포화식염수와 400 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액 여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Resipro shaker(SR-2W, Taitec, Japan)를 이용하여 250 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. Dichloromethane 분배액을 무수 sodium sulfate로 탈수하고 35°C에서 감압농축한 후 5 mL의 *n*-hexane로 재용해하여 정제용 시료로 사용하였다.

130°C에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column(1 cm I.D. × 22 cm L.)에 건식 충전한 후 약 2 g의 무수 황산나트륨을 Florisil 상부에 넣고 *n*-hexane 50 mL로 column을 세척하여 안정화 시켰다. 정제용 시료를 column 상부에 가하여 흘러버리고 같은 용매 5 mL로 씻어 버린 후 50 mL의 *n*-hexane:dichloromethane(80:20, v/v)을 흘러버렸으며, 50 mL의 *n*-hexane:dichloromethane:acetonitrile(49.65:

**Table 1.** Pre-harvest interval of the commercial product of tolclofos-methyl and its MRL in ginseng

A.I. <sup>a)</sup> (%)	Formulation	Method of application	Pre-harvest interval		MRL <sup>b)</sup> (mg/kg)
			Application dose	Maximum application time	
50	Wettable powder	Seed dressing before seeding	15 L of seed/200 g	1	1.0

<sup>a)</sup>Active ingredient.

<sup>b)</sup>maximum residue limit.

**Table 2.** GC-NPD conditions for the analysis of tolclofos-methyl in ginseng

Instrument	Agilent 6890N Gas chromatograph, Agilent, USA
Detector	Nitrogen phosphorus detector
Column	DB-17 capillary column 30 mL × 0.25 mm I.D. × 0.25 µm film thickness
Temperature	Oven Initial 150°C increased to 250°C at a rate of 10°C/min, hold for 2 min Injector 250°C, Detector 310°C
Flow rate	Carrier gas (N <sub>2</sub> ) 1 mL/min, make-up (N <sub>2</sub> ) 60 mL/min
Injection volume	1 µL
Split mode	Splitless

50:0.35, v/v) 혼합용매로 tolclofos-methyl을 용출하여 35°C에서 감압농축 하였다. 건조농축 시료를 2 mL의 acetone으로 재용해하여 가스크로마토그래프-질소인검출기(gas chromatograph-nitrogen phosphorus detector, GC-NPD)로 분석하였으며, 분석방법을 Table 2에 제시하였다.

**검출한계, 정량한계 및 회수율 시험**

분석법의 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 식 1과 2를 이용하여 산출하였다. 회수율 시험은 LOQ, LOQ × 10 및 최대잔류량 수준으로 시험농약을 처리하여 상기 분석방법과 동일한 방법으로 수행하였다.

$$\text{검출한계} = \frac{\text{최소검출량} \times \text{최종정용량/시료주입량} \times \text{회석배수/시료무게}}{\quad} \quad (1)$$

$$\text{정량한계} = \text{검출한계} \times 3.3 \quad (2)$$

**결과 및 고찰**

**표준 검량선 작성**

Tolclofos-methyl 표준품(99%) 약 20.20 mg을 acetone 20 mL에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 조제하고 이

stock solution을 0.01, 0.06, 0.1, 0.3, 0.6, 1.0 및 3.0 mg/L로 희석하여 검량선 작성용 시료로 사용하였다. 이를 3반복 분석하여 얻은 피크 면적(peak area)의 평균값을 이용하여 표준 검량선을 작성하였으며, 직선성은 양호하였다.

**검출한계, 정량한계 및 회수율 시험**

인삼 중 tolclofos-methyl의 검출한계와 정량한계는 각각 0.001과 0.003 mg/kg이었고 분석법의 회수율은 77.37-100.16%이었으며, Table 3에 결과를 제시하였다. 농촌진흥청(2010)에서 잔류 시험 회수율 범위를 70-120%, 변이계수는 10%미만으로 권장하고 있으며, 이를 감안하면 분석법은 양호한 것으로 판단되었다. Andersson 등(1991)은 다성분동시분석법을 개발하기 위하여 엽채류에 tolclofos-methyl을 첨가하여 acetone과 ethyl acetate로 추출하여 회수율을 측정 한 결과 89-98%이었다고 보고한 바 있다.

**인삼 중 tolclofos-methyl의 잔류량**

묘삼(1년근) 중 tolclofos-methyl의 잔류량은 Fig. 1에 제시한 바와 같이 7.77-8.23 mg/kg이었으며, 2년근의 경우 6.40-6.79 mg/kg이었다. 또한 3년근 인삼 중 시험농약의 잔류량은 4.18-4.35 mg/kg으로 연차적으로 잔류량이 줄어드는 경향이였다. 분석 결과는 수삼 중 tolclofos-methyl의 MRL

**Table 3.** Limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ) and recoveries of tolclofos-methyl in ginseng

Matrix	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Fortification level (mg/kg)	Recovery (mean±SD <sup>a)</sup> , %
One-year-old ginseng	0.001	0.003	0.003	92.85±0.85
			0.03	88.51±1.75
			10.0	88.35±2.38
Two-year-old ginseng	0.001	0.003	0.003	96.34±1.65
			0.03	94.64±1.49
			10.0	98.41±1.16
Three-year-old ginseng	0.001	0.003	0.003	77.77±2.03
			0.03	89.14±0.39
			5.0	92.17±2.13

<sup>a)</sup>Standard deviation.

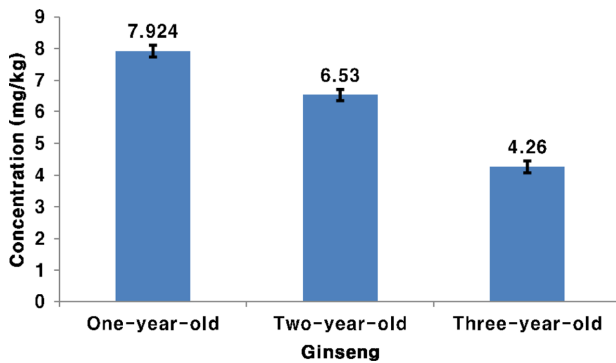


Fig. 1. Residual concentration of tolclofos-methyl treated by seed dressing in ginseng.

인 1.0 mg/kg을 초과하였지만 수삼 중 tolclofos-methyl의 MRL은 유통단계 수삼에 적용되고 일반적으로 4년근 이상의 수삼이 유통되는 점을 감안하면 본 연구의 결과와 비교하기에는 다소 무리가 있다고 판단되었다. 이처럼 종자 분의처리한 인삼(묘삼, 2년근, 3년근)에 tolclofos-methyl의 잔류량이 높은 것은 토양 중 이동성이 낮아 종자에 분의된 농약이 용출수 등에 의해 지하로 용탈되지 않고 종자 부근에 지속적으로 존재하여 높은 잔류량을 보인 것으로 판단되었다. 또한 tolclofos-methyl은 수용해도(0.3 mg/L)가 비교적 낮고 토양흡착계수(soil sorption coefficient, Koc)가 비교적 높은 경향을 보이는데 이러한 특성 때문에 묘삼에 많은 양이 잔류하였다고 판단되었다. 또한 묘삼이 본포에 정식 후 재배기간 중 비대 성장하여 2-3년이 지난 후에는 묘삼의 잔류량보다 감소하는 것으로 판단되었다.

Yu 등(2003)은 충청지역에서 생산된 수삼 중 잔류농약을 분석한 결과 75점의 시료 중 73점에서 tolclofos-methyl이 검출되었으며, 잔류량은 최대 6.68 mg/kg이었다고 보고하였다. Choi(2010)는 QuEChERS 방법으로 수삼, 홍삼 및 백삼을 모니터링한 결과 총 시료 191점 중 78점에서 tolclofos-methyl이 검출되어 40%의 검출율을 보였으며, 잔류범위는 0.01-1.26 mg/kg이었다고 보고하였다. 또한 Park(2006)은 전남지역에서 유통되는 인삼 중 잔류농약을 분석한 결과 모든 시료에서 tolclofos-methyl이 검출되었으며, 일부 시료에서는 MRL을 초과하였다고 보고하였다.

Tolclofos-methyl은 파종전 처리제로만 등록되어 사용되었기 때문에 종자 분의 또는 토양 혼화 처리한 tolclofos-methyl이 재배기간 중 인삼에 흡수되어 오랜 기간 잔류하는 것으로 판단되었다. Kim 등(2008)은 tolclofos-methyl을 봄에 1회 관주처리한 후 가을에 수확하여 분석한 결과 0.13 mg/kg이 검출되어 MRL을 초과하지 않았으며, tolclofos-methyl을 파종 단계에서 1회만 처리하면 MRL을 초과하지 않지만 많은 농가에서 모작물병에 등록된 농약의 부제로 안전사용기준을 준수하지 않고 관주 처리하여 높은 검출율을 보이는 것이라고 보고하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2011-2012년도 식품의약품안전청 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(09072잔류약944)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## Literature Cited

- Andersson, A., H. Palsheden (1991) Comparison of Efficiency of Different GLC Multi-residue Method on Crops Containing Pesticide Residues, *Fresenius J. Anal. Chem.* 339:365~367.
- Choi, D. S. (2010) Development and Monitoring of Simultaneous Analysis for the Multi-residual Pesticides in Ginseng using QuEChERS Sample Preparation Method, *Dongguk University Master's Degree Thesis.*
- Chung, C. M. (2007) Standard Ginseng Cultivation : Cultivation Theory and Actual Cultivation, *Jungbu Publication Co.*
- Im, M. H., K. I. Kwon, K. S. Park, D. M. Choi, M. I. Jang, J. Y. Jeong, K. J. Lee, W. K. Yun, M. K. Hong and G. J. Woo (2006) Study on Reduction Factors of Residual Pesticides in Processing of Ginseng (I), *Korean J. of Pestic. Sci.*, 10(1):22~27.
- KHIDI (2009) MRLs for Pesticides in Food, p.144.
- KFDA (2011) MRLs for Pesticides in Food, p.139.
- Kim, H. J., S. S. Cheong, D. W. Kim, J. S. Park, J. Ryu, Y. S. Bae and S. J. Yoo (2008) Investigation into Disease and Pest Incidence of *Panax ginseng* in Jeonbuk Province, *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 16(1):1~6.
- Kim, J. E., T. H. Kim, Y. H. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, S. K. Paek, S. Y. Choi, Y. N. Youn and Y. M. Yu (2008) Residues of Tolclofos-methyl, Azoxystrobin and Difenoconazole in Ginseng Sprayed by Safe Use Guideline, *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 16(6):390~396.
- Kim, J. G. (2009) Residual Study of Azoxystrobin and Difenoconazole during Cultivation and Processing of Ginseng, *Gangwon National University master's degree thesis.*
- Korea Crop Protection Association (KCPA) (2011) Pesticide Use Guideline. p.299.
- Korea Crop Protection Association (KCPA) (2012) Pesticide Use Guideline. p.301.
- Lee, B. Y. (2003) Status of Korean Ginseng Industry and Development of New Ginseng Products, *Food Industry and Nutrition* 8(2):1~9.
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (MIFAFF) (2010) 2009 Statistics of Ginseng p.17.
- National Agricultural Products Quality Management Service (NAQS) (2009) 2008 Annual Report for Quality Management of Agricultural Products p.11.
- National Agricultural Products Quality Management Service

(NAQS) (2010) 2009 Annual Report for Quality Management of Agricultural Products pp.28-40.  
 National Agricultural Products Quality Management Service (NAQS) (2012) 2011 Annual Report for Quality Management of Agricultural Products p.46.  
 Park, Y. S. (2006) A Study on Simultaneous Multi Residue

Analysis of Pesticides in Ginseng (*Panax ginseng*), Jeonnam National University Master's Degree Thesis. p.29.  
 Yu, Y. H., D. H. Cho, S. H. Ohh (1989) Effect of Tolclofos-methyl on Damping-off of Ginseng Seedlings Incited by *Rhizoctonia solani*, Korean J. Ginseng Sci. 13(1):114~118.

## 인삼 중 종자분의 처리 tolclofos-methyl의 잔류 특성

노현호 · 이재윤 · 박소현 · 이광현<sup>1</sup> · 박효경<sup>2</sup> · 오재호<sup>3</sup> · 임무혁<sup>4</sup> · 권찬혁<sup>4</sup> · 이종근<sup>5</sup> · 우희동<sup>5</sup> · 권기성<sup>6</sup> · 경기성\*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학학과, <sup>1</sup>(주)동방아그로 기술연구소, <sup>2</sup>호서대학교 안전성평가센터, <sup>3</sup>식품의약품안전평가원, <sup>4</sup>식품의약품안전청, <sup>5</sup>한국보건산업진흥원, <sup>6</sup>부산지방식품의약품안전청

**요 약** 인삼 중 tolclofos-methyl의 잔류특성과 인삼 중 tolclofos-methyl이 높은 검출율의 원인을 구명하기 위하여 인삼 종자에 tolclofos-methyl을 분의처리하고 과중한 후 1년간 재배한 묘삼을 본포에 정식하였으며, 3년근까지 매년 잔류농약을 분석하였다. 시험농약의 검출한계와 정량한계는 각각 0.001과 0.003 mg/kg이었다. 회수율은 정량한계, 정량한계의 10배 및 최대잔류량 수준으로 처리하여 시험한 결과 77.37-100.16%범위이었다. 묘삼 중 tolclofos-methyl의 잔류량은 7.58-8.05 mg/kg이었으며, 2년근의 잔류량은 6.46-6.79 mg/kg, 3년근의 경우 4.18-4.35 mg/kg이었다. 잔류분석 결과 인삼 중 tolclofos-methyl의 잔류량이 감소하였는데 이는 종자분의처리한 시험농약이 묘삼에 흡수 이행한 후 본포에 정식하면서 연차적인 인삼의 비대성장과 농약의 분해에 기인한 것으로 판단되었다.

**색인어** 인삼, tolclofos-methyl, 종자분의, 잔류농약