

유통 한약재의 잔류농약 모니터링

이 선 화^{*} · 김 형 수^{*} · 김 용 무 · 김 우 성 · 원 영 준 · 채 갑 용^{*} · 김 옥 회 · 박 홍 재^{**} · 정 성 옥^{**}
부산지방식품의약품안전청 시험분석센터, ^{*}식품의약품안전청, ^{**}인제대학교 환경시스템학부
(2006년 2월 10일 접수; 2006년 8월 16일 채택)

Monitoring of Pesticide Residues in Herbal Medicines

Sun-Hwa Lee^{*}, Hyeong-Soo Kim^{*}, Yong-Mu Kim, Woo-Seong Kim, Yeong-Jun Won,
Gab-Yong Chae^{*}, Ok-Hee Kim, Heung-Jai Park^{**} and Seong-Wook Jeong^{**}

Busan Regional Food & Drug Administration, Test & Analysis Center, Busan 608-829, Korea

^{*}Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

^{**}School of Environmental Science and Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

(Manuscript received 10 February, 2006; accepted 16 August, 2006)

We were carried out to monitor pesticide residues in herbal medicine. In Korea Pharmacy, these are no critics for pesticides except 5 kinds of organic chlorines (BHC, DDT, Aldrin, Endrin, Dieldrin) and heavy metals. We analysed 53 kinds of pesticides consisted of 14 kinds of organochlorines, 20 kinds of organophosphorus, and 19 kinds of pesticides estimated endocrine disruptor on 373 samples consisted with 30 kinds of herbal medicine. In this study, Domestic, Chinese and Japanese herbal medicines were tested with GC/ECD, GC/NPD and then confirmed with GC/MSD. Recoveries were 75~110% in ECD detector and 76~97% in NPD detector. Detection limits were 0.004~0.064ppm in ECD detector and 0.006~0.094ppm in NPD detector. Organochlorines and others were not detected in samples.

Key Words : Herbal medicines, Monitoring, Pesticide residues, Estimated endocrine disruptor

1. 서 론

우리나라에서는 예로부터 질병 치료제, 보약으로 한약을 광범위하게 사용하여 왔으며, 현재에는 탕액을 중심으로 환제, 한방 엑기스제 뿐만 아니라 건강식품 및 영양제 등에서도 생약을 원료로 한 제품의 생산, 판매가 증가하고 있다. 가정에서는 기호식품으로 건강차, 한약술을 만들어 음용하거나 인스턴트 차로 생활에서 쉽게 이용하고 있다.

우리나라에서는 한약재를 주로 야생에서 채취하여 사용하여 왔으나 자생하는 한약재의 종류가 매우 제한적이며 생산량도 부족한 실정이라 공급부족에 따른 수요를 충당하기 위해 대부분 인공재배로 대체되고 있으며 많은 종류의 한약재가 수입 산으로 대체되고 있는 실정이다¹⁾. 한약재의 재배과정 중

발생하는 병충해 방제, 품질관리, 유통과정에서 병충해와 부패 등의 방제를 위해 상당량의 농약을 사용하고 있으리라 추정된다.

한약이 일상생활에서 식품처럼 다양하게 사용되는 것에 비하면 한약재에 잔류하는 유해물질인 잔류농약에 대한 연구가 미미한 실정이며 이들 논문들은 대개 50종 이내의 농약에 대해 조사하였다²⁻⁸⁾. 생약에 대해서는 보건복지부 고시 제1995-45호 및 식품의약품안전청고시 제1996-14호로 유기염소제 5종(BHC, DDT, aldrin, dieldrin, endrin)에 대한 기준 및 분석방법을 설정하여 생약 및 생약추출원료의약품의 농약 잔류량을 규제하기 시작하였다. 규제되고 있는 유기염소제 5종은 토양·하천 등지에서도 안정하고 동물체내에 축적되어 축산물을 오염시키고 먹이 사슬(food chain)에 의하여 생물체에 농축되어 그 피해가 커 1970년대에 생산 판매가 금지되었다⁹⁾. 2005년 12월 6일에 식품의약품안전청고시 제 2005-72호에 생약의 잔류허용기준 및 시험법을 개정 고시하여 생약재 중에서 일부 생약에 대해 개

Corresponding Author : Woo-Seong Kim, Busan Regional Food & Drug Administration, Test & Analysis Center, Busan 608-829, Korea
Phone: +82-51-610-6244
E-mail: kwsh1964@yahoo.com

별 농약을 선정하고 개개의 기준을 설정하였다. 한약재 중 잔류농약에 대한 연구는 극히 미비한 상태이며 대한약전에서 5종의 농약에 대한 기준만 설정되어 있는 상태이다. 따라서 본 연구에서는 일본의 동경, 오사카, 중국의 성도, 서안, 안국, 국내 8개 지역(전주, 금산, 제천, 서울, 봉화, 광주, 대구 및 부산)에서 유통되고 있는 30품목 373종의 한약재에 대해 내분비계 장애물질로 추정되는 농약 19종을 포함하여 53종의 농약들에 대한 잔류 실태를 조사하여 한약재의 잔류농약 허용기준 설정에 기초 자료로 활용코자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

Acetone, petroleum ether 및 dichloromethane (DCM) 등은 Merck사의 잔류농약 분석용을 사용하

였고, 분석대상 농약은 Dr. Ehrenstorfer (Augsbug, Germany), Wako 및 Chem Service사의 표준품을 사용하였다. 그외 시약은 모두 특급을 사용하였다.

시료는 일본의 동경, 오사카(2지역), 중국의 성도, 서안 및 안국(3지역)와 전주, 금산, 제천, 서울, 봉화, 광주, 대구 및 부산(8지역)에서 유통되고 있는 30종의 한약재를 수거하였다(Table 1).

분석대상농약은 유기염소계 14종, 유기인계 20종 및 내분비계 장애 추정물질 잔류농약 19종을 포함한 총 53종을 대상으로 모니터링 하였다(Table 2).

2.2. 기기

잔류농약을 분석하기 위하여, Hewlett Packard 사(U.S.A)의 HP 7673 Auto injector가 장착된 5890, 6890 GC-ECD 및 5890 GC-NPD를 사용하였다. HP 5973 GC/MSD를 사용하여 시료 중 피크 성분의 확인을 하였고, 분석 조건은 Table 3, 4와 같다.

Table 1. List of herbal medicine used in this study

Name of herbal medicines		Family Name
Korean	English	
승마	Cimicifugae Rhizoma	미나리아재비과, <i>Ranunculaceae</i>
오약	Linderae Radix	녹나무과, <i>Lauraceae</i>
천문동	Asparagi Radix	백합과, <i>Liliaceae</i>
원지	Polygalae Radix	마디풀과, <i>Polygalaceae</i>
관동화	Farfarae Flos	국화과, <i>Compositae</i>
위령선	Clematis Radix	미나리아재비과, <i>Ranunculaceae</i>
파극천	Morindae Radix	꼭두서니과, <i>Rubiaceae</i>
해방풍	Glehniae Radix Cum Rhizoma	미나리과, <i>Umbelliferae</i>
황정	Polygonati Rhizoma	백합과, <i>Liliaceae</i>
감국	Chrysanthemi Indici Flos	국화과, <i>Compositae</i>
백자인	Thujae Orientalis Semen	측백나무과, <i>Cupressaceae</i>
도인	Persicae Semen	장미과, <i>Rosaceae</i>
백급	Bletillae Tuber	난초과, <i>Orchidaceae</i>
방풍	Saposhnikoviae Radix	미나리과, <i>Umbelliferae</i>
산조인	Zizyphi Spinosi Semen	갈매나무과, <i>Rhamnaceae</i>
연자육	Nelumbinis Semen	수련과, <i>Nymphaeaceae</i>
빈랑	Arecae Semen	야자과, <i>Palmae</i>
당삼	Codonopsis Radix	도라지과, <i>Campanulaceae</i>
옥리	Pruni Japonicae Semen	장미과, <i>Rosaceae</i>
백합	Lilii Bulbus	백합과, <i>Liliaceae</i>
저령	Polyporus	잔나비겉상과, <i>Polyporaceae</i>
현삼	Scophurariae Radix	현삼과, <i>Scrophulariaceae</i>
전호	Peucedani Radix	미나리과, <i>Umbelliferae</i>
속단	Phlomidis Radix	꿀풀과, <i>Labiatae</i>
백두구	Amomi Rorundi Fructus	생강과, <i>Zingiberaceae</i>
천련자	Meliae Toosendan Fructus	멸구슬나무과, <i>Meliaceae</i>
산내	Gaempferiae Rhizoma	생강과, <i>Zingiberaceae</i>
영지	Kaenerderma	잔나비겉상과, <i>Polyporaceae</i>
건울	<i>Castanea crenata</i>	참나무과, <i>Fagaceae</i>
보두	<i>Strychni Ignatii Semen</i>	마전자과, <i>Loganiaceae</i>

유통 한약재의 잔류농약 모니터링

Table 2. pesticides for this study

Types (53)	Pesticides
Organo Chlorines (14)	Aldrin, Captan, Chlorthalonil, Chlorpyrifos, Dichlofluanide, Profenofos, Quintozene, Tetradifon, Triadimephon, Bifenthrin, Endrin, Chlorpyrifos-methyl, Procymidone, Iprodione
Organic Phosphorus (20)	Azinpho-methyl, Chinomethionate, Diazinon, EPN, Fenitrothion (MEP), Fenthion (MPP), Methidathion, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Pirimiphos-ethyl, Prothiofos, Pirimiphos-methyl, Pyrazophos, Triadimenol, Triazophos, Pendimethalin, Phosalone, Phosphamidone, Tolyfluanid
Estimated Endocrine Disruptor (19)	Alachlor, Aldicarb, BHC, Carbary, Chlordane, Cypermehin, DDT, Diclofol, Dieldrin, Permethrin, Endosulfen, Fenvalrate, Heptachlor, Kepone, Malathion, Methomyl, Methoxychlor, Metribuzin, Vinclozollin

Table 3. Analytical conditions of STD 1, 2

Parameters	STD #1 (ECD)	STD #2 (ECD)
Model	HP 6890	HP 5890
Column	Ultra-2 (50m×0.32mm×0.17 μ m)	DB-17 (60m×0.25mm×0.25 μ m)
Carrier Gas	N ₂ (0.9ml/min, constant flow)	N ₂ (0.8 ml/min, constant flow)
Split ratio	50:1	50:1
Inj. Temp.	280 $^{\circ}$ C	270 $^{\circ}$ C
Det. Temp.	300 $^{\circ}$ C	290 $^{\circ}$ C
Oven program		
Initial temp.	130 $^{\circ}$ C	230 $^{\circ}$ C (hold 16 min)
Rate	5 $^{\circ}$ C/min	5 $^{\circ}$ C/min
final temp.	180 $^{\circ}$ C (hold 17 min)	245 $^{\circ}$ C (hold 8 min)
Rate A	5 $^{\circ}$ C/min	5 $^{\circ}$ C/min
Final temp. A	195 $^{\circ}$ C (hold 10 min)	270 $^{\circ}$ C (hold 5 min)
Rate B	5 $^{\circ}$ C/m	10 $^{\circ}$ C/m
Final temp. B	290 $^{\circ}$ C (hold 11 min)	290 $^{\circ}$ C (hold 23 min)

Table 4. Analytical conditions of STD 3, 4

Parameters	Group #3 (NPD)	Group #4 (NPD)
Model	HP 5890	HP 5890
Column	Ultra-2 (50m×0.32mm×0.17 μ m)	Ultra-1 (50m×0.32mm×0.17 μ m)
Carrier Gas	N ₂ (1.0ml/min, constant flow)	N ₂ (1.1 ml/min, constant flow)
Split ratio	5:1	5:1
Inj. Temp.	280 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C
Det. Temp.	300 $^{\circ}$ C	300 $^{\circ}$ C
Oven program		
Initial temp.	130 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C (hold 1 min)
Rate	5 $^{\circ}$ C/min	5 $^{\circ}$ C/min
final temp.	180 $^{\circ}$ C (hold 27 min)	150 $^{\circ}$ C (hold 10 min)
Rate A	10 $^{\circ}$ C/min	5 $^{\circ}$ C/min
Final temp. A	250 $^{\circ}$ C (hold 10 min)	190 $^{\circ}$ C (hold 5 min)
Rate B	5 $^{\circ}$ C/m	10 $^{\circ}$ C/m
Final temp. B	290 $^{\circ}$ C (hold 10 min)	300 $^{\circ}$ C (hold 5 min)

2.3. 실험방법

시료를 적절한 크기로 세절한 후 분쇄한 시료를 U.S.A.의 PAM법¹⁰⁾을 응용한 Fig. 1과 같은 과정으

로 전처리하여 얻은 시험용액을 4가지 그룹으로 나누어 GC-ECD 및 GC-NPD로 분석하였으며 GC-MSD로 확인하였다.

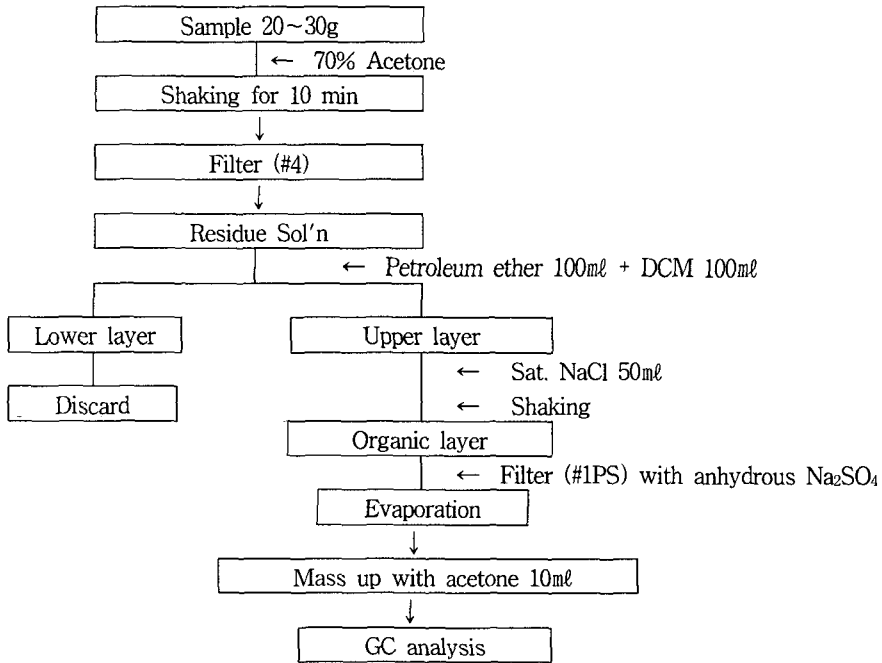


Fig. 1. Scheme of sample Extraction.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율

대상농약을 시료에 넣어 전처리과정을 거친 후 ECD 및 NPD로 동시 분석하여 얻은 회수율 및 검출한계는 Table 5, 6과 같으며, 농약 표준용액을 각각의 검출기로 측정하여 얻은 chromatogram은 Fig.

2~5와 같다. 각 농약의 회수율 농도는 0.5ppm~2.3ppm이었으며, 회수율시험 결과 ECD는 75~110%, NPD는 76~97%이었고, 검출한계는 0.004~0.064 ppm(ECD), 0.006~0.094ppm(NPD)이었다.

3.2. 생약 중의 잔류농약

식품의약품안전청고시 “생약의 잔류농약 허용기

Table 5. Recoveries of pesticides detected with ECD (n = 3)

Pesticide	Recovery (%)	LOD*	Pesticide	Recovery (%)	LOD*
α - BHC	80.2 ± 0.5	0.004	Endrin	85.0 ± 0.5	0.006
β - BHC	88.1 ± 2.0	0.006	α - Endosulfan	84.7 ± 0.3	0.006
γ - BHC	89.2 ± 1.5	0.004	β - Endosulfan	86.6 ± 0.7	0.057
δ - BHC	80.7 ± 1.6	0.016	Endosulfan-sulfate	76.9 ± 2.0	0.007
o,p - DDT	86.4 ± 0.1	0.005	Fenvalerate	92.5 ± 0.1	0.012
p,p' - DDT	86.4 ± 0.1	0.005	Heptachlor	88.7 ± 0.8	0.012
Alachlor	88.9 ± 0.4	0.025	Kepone	85.3 ± 1.3	0.010
Aldrin	74.5 ± 1.5	0.023	Methoxychlor	86.7 ± 1.5	0.053
Bifenthrin	106.2 ± 0.1	0.006	Metribuzin	80.4 ± 0.7	0.042
Captan	80.3 ± 0.7	0.033	Pentachloroaniline	85.7 ± 0.8	0.022
Chlorpyrifos	80.6 ± 0.7	0.024	Permethrin	104.0 ± 0.2	0.020
Chlorpyrifos-methyl	98.7 ± 1.0	0.006	Procymidone	107.5 ± 1.5	0.010
Chlorthalonil	85.4 ± 0.6	0.006	Profenofos	93.3 ± 0.2	0.009
Cypermethrin	92.0 ± 0.1	0.064	Quintozene	83.7 ± 0.4	0.005
Dicofluanide	94.7 ± 1.1	0.063	Tetradifon	79.2 ± 0.5	0.025
Dicofol	95.3 ± 1.8	0.012	Tradimefon	105.2 ± 1.0	0.021
Dieldrin	80.2 ± 0.2	0.005	Vinclozolin	101.7 ± 1.2	0.004

* LOD : Limit of Detection

유통 한약재의 잔류농약 모니터링

Table 6. Recoveries of pesticides detected with NPD (n = 3)

Pesticide	Recovery (%)	LOD*	Pesticide	Recovery (%)	LOD*
Azinphos-methyl	88.7 ± 1.0	0.025	Phenthoate	89.3 ± 1.4	0.020
Chinomethionate	97.0 ± 0.8	0.041	Phosalone	86.8 ± 1.2	0.043
Diazinon	95.3 ± 0.6	0.012	Phosphamidone	90.3 ± 0.4	0.015
EPN	88.1 ± 0.5	0.006	Pirimifos-ethyl	92.6 ± 0.3	0.019
Fenitrothion	85.1 ± 1.0	0.020	Pirimifos-methyl	92.1 ± 0.3	0.013
Malathion	93.5 ± 0.8	0.019	Prothiofos	87.5 ± 0.8	0.017
Methidathion	91.1 ± 1.4	0.019	Pyrazophos	89.5 ± 0.7	0.007
Parathion-ethyl	89.6 ± 0.1	0.022	Triadimenol	88.5 ± 1.1	0.094
Parathion-methyl	88.5 ± 0.2	0.020	Triazophos	92.5 ± 0.6	0.023
Pendimethlain	75.6 ± 1.0	0.087	Tolyfluand	94.1 ± 0.6	0.008

* LOD : Limit of Detection

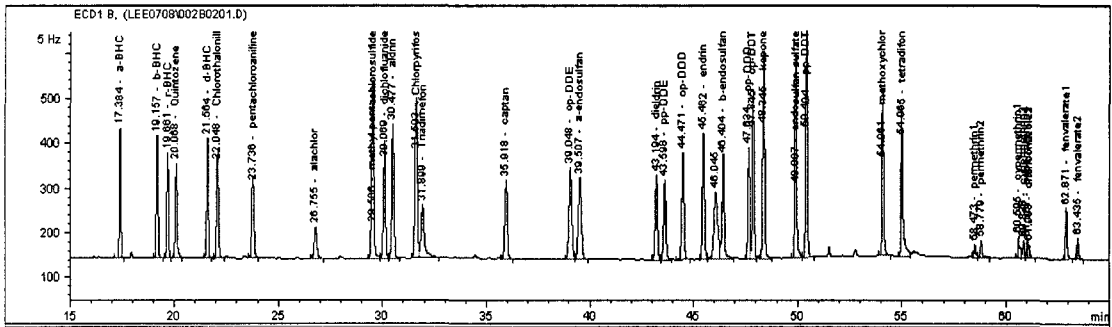


Fig. 2. Chromatogram of pesticides with STD#1.

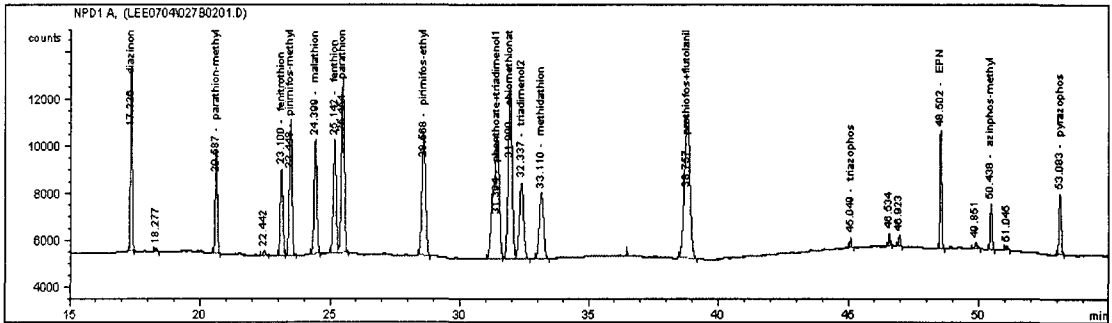


Fig. 3. Chromatogram of pesticides with STD#2.

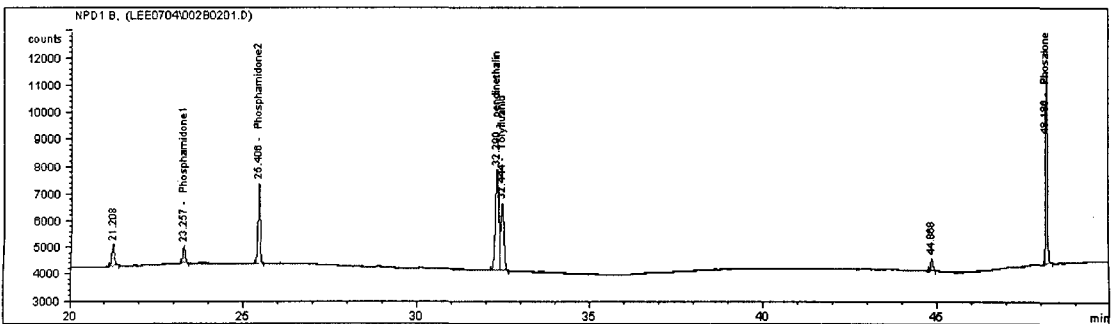


Fig. 4. Chromatogram of pesticides with STD#3.

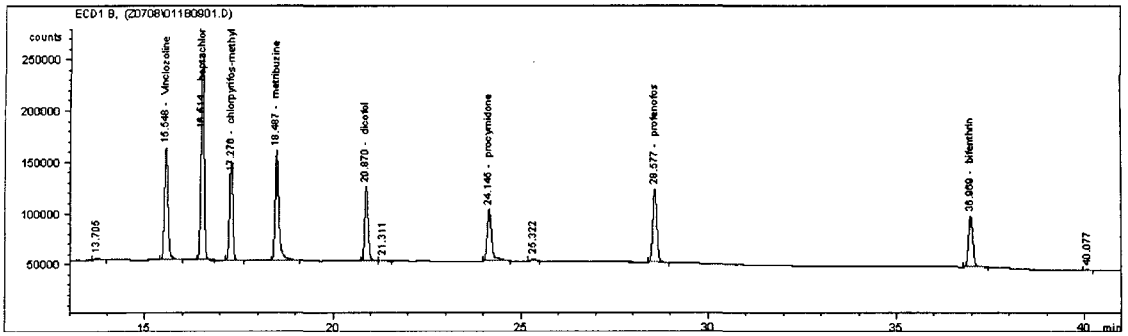


Fig. 5. Chromatogram of pesticides with STD#4.

준 및 시험방법”에서 지정된 유기염소계 5종 외에 유기염소계 (9종), 유기인계 (20종) 및 내분비계 장애 추정물질 농약 (19종)을 포함하여 총 53종 농약에 대하여 GC/ECD, NPD를 이용하여 동시다성분 분석법으로 분석한 결과 1차 분석조건에서 농약으

로 추정되는 피이크가 보였으나 이들 농약의 최종 확인을 위해 GC/MSD를 이용하여 확인한 결과 검출된 대상 농약의 MS spectrum이 표준품과 일치하지 않아 모두 불검출로 나타났다(Fig. 6).

본 연구와 유사한 연구들을 살펴보면, 이 등³⁾은

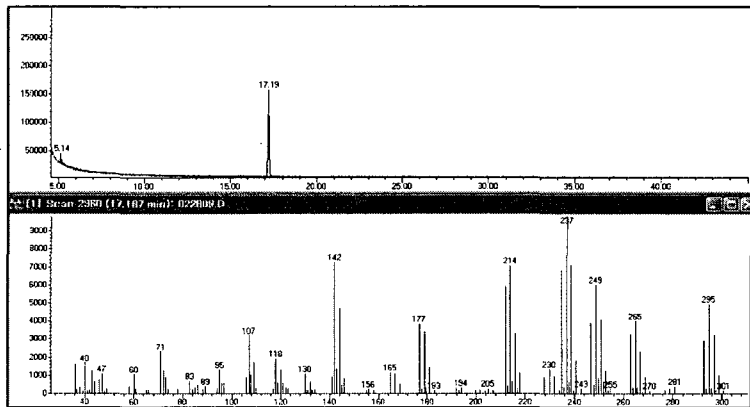


Fig. 6. MS spectrum of Quintozene - a.

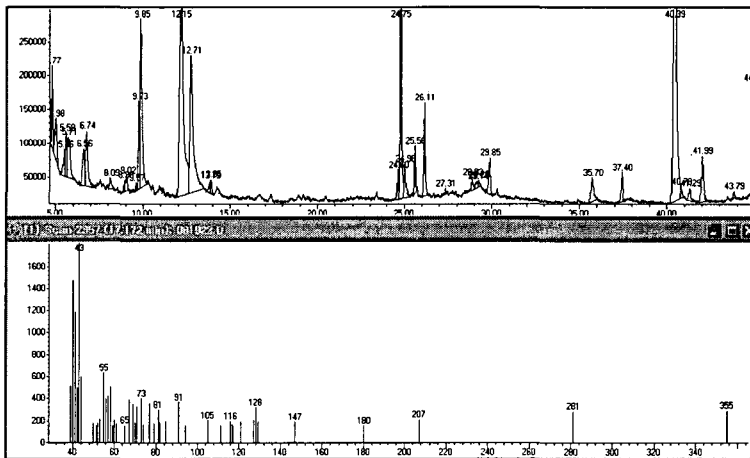


Fig. 6. MS spectrum of Sample - b.

가속용매 추출장치(Accelerated Solvent Extractor : ASE)를 이용하여 유통되고 있는 생약재 165종을 구입하여 43종의 농약에 대해 잔류실태를 조사하여, 중국산 천궁, 국내산 구기자, 황백, 진피, 산수유, 창출, 결명자에서 0.047 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~0.118 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 낮은 농도의 농약이 잔류했다고 한다. 국내 7개 지역, 중국 4개 지역에서 427건의 생약을 구입하여 10종의 농약을 분석하여 그 잔류량을 조사하였더니, 30건의 생약에서 DDT, lindane, endosulfan, methoxychlor, chlordane, parathion이 낮은 농도로 검출되었다고 한다⁶⁾. 이와 유사하게 조 등⁴⁾도 중국과 국내에서 생약 20종 222건을 수집하여 10종의 농약을 분석한 결과, 평균 잔류량은 0.002~0.050ppm이었으며 DDT가 검출빈도가 높은 농약으로 나타났으며 검출농약 중 기준을 초과한 경우는 없었다고 발표했다. 그리고 경동시장에서 유통 중인 한약재 16종 251건에 대해 11종의 유기염소제, 7종의 유기인제 농약을 분석하여, 9건에서 농약이 검출되었다고 밝혔다⁵⁾. 이⁸⁾의 한약재 잔류농약 기준개정을 위한 연구(III)보고에 의하면, 중국 현지 한약재 시장과 국내 최대 한약재 시장 등지에서 30종 290건을 구입하여 농약 잔류실태를 조사한 결과, 결명자, 만삼, 구척, 황백 등 8종 10건의 시료에서 endosulfan 외 6종의 농약이 0.002~0.537ppm 범위에서 검출되었다고 한다. 이는 구입한 지역, 한약재, 분석조건 등이 서로 상이한데서 오는 결과라 생각된다. 따라서 한약재의 사용량과 수입량이 지속적으로 증가하고 있으므로 이에 대한 안전성 확보는 국민건강 보호 측면에서도 매우 중요하다. 따라서 한약재의 품질관리의 한 측면인 잔류농약에 대한 체계적인 관리가 이루어져 현실에 맞는 기준 규격이 계속해서 설정되어 양질의 한약재가 유통되도록 모니터링 사업은 지속적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 요약

1. 개별 농약성분의 resolution 및 감도를 고려하여 분석하고자 하는 농약(53종)을 4 그룹으로 구분하여 최적의 분석조건을 설정하였다.

2. 각 농약의 회수율 농도는 0.5ppm~2.3ppm이었으며, 회수율시험 결과 ECD는 75~110%, NPD는 76~97%이었고, 검출한계는 0.004~0.064ppm(ECD), 0.006~0.094ppm(NPD)이었다.

3. 생약의 잔류농약 허용기준 및 시험방법"에서 지정된 유기염소제 5종외에 유기염소제 (9종), 유기인제 (20종) 및 내분비계 장애 추정물질 농약 (19종)을 포함하여 총 53종 농약에 대하여 GC/ECD, NPD 및 GC/MSD를 이용하여 분석한 결과 모든 검체에서 농약이 검출되지 않았다.

참고 문헌

- 1) 장상문 등, 1999, 한약자원식물학, 학문출판(주), 26-40, 서울.
- 2) 김택겸, 김장억, 2000, Microwave를 이용한 한약재 중의 잔류농약 추출, 한국농약과학회지, 4(3), 60-67.
- 3) 이동호 등, 2000, ASE를 이용한 식품원료용 생약재의 잔류농약 분석방법 연구 및 모니터링, 식품의약품안전청연구보고서, 4, 90-98.
- 4) 조정희 등, 유통 한약재 중 내분비계 장애물질로서의 잔류농약에 관한 연구(I), 생약학회지, 31(4), 455-458.
- 5) 조해진 등, 2001, 한약재중의 잔류농약 분석-GC에 의한 18종 잔류농약의 분석-, 생약학회지, 32(3), 200-211.
- 6) 강인호 등, 2002, 유통한약재의 내분비계 장애물질 모니터링-유통 한약재 중 잔류농약에 관한 조사연구-, 대한본초학회지, 17(2).
- 7) 김종대, 2003, 한약재를 달이는 시간에 따른 잔류농약성분의 경시적 변화, 충남보건환경연구원보, 13, 45-60.
- 8) 이종근, 2003, 한약재 잔류농약 기준개정을 위한 연구(III), 연구사업 최종보고서 요약문, 한국보건산업진흥원.
- 9) 정영호 등, 2004, 최신농약학, 시그마프레스, 147-148.
- 10) FDA, 1996, Pesticide Analytical Manual.