The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment 20(1) 41~54(2011)

보건환경연구원보

부산지역 유통 한약재의 농약잔류량 모니터링(Ⅰ)

박준영† · 차경숙 · 권혁동 · 윤종배 · 정재훈 · 박지현 · 강정미

농산물검사소 (반여)

Monitoring of Pesticide Residues in Commercial Medicinal Herbs in Busan Area (Ⅰ)

Jun-Young Park†, Kyung-Suk Cha, Hyeok-Dong Kwon, Jong-Bae Youn, Jae-Hun Jung, Jee-Hyeon Park and Jung-Mi Kang

Office of Agricultural Products Inspection (Banyeo)

Abstracts

This study was conducted to investigate the amount of pesticide residues in a total of 132 samples of 78 different types of commercial medicinal herbs (CMHs) in Busan area in 2011. Simultaneous analysis method of multiple pesticide residues was performed to extract and purify pesticide residues in CMHs. The prepared samples were analyzed with the GC-μ ECD, GC-NPD, GC-MSD. The recovery rates and limit of detection (LOD) were checked to determine pesticides analyzed in this study. The recovery rates were ranged from 44% to 134% in most pesticides. LOD of the most pesticides was lower than 0.06 mg/kg except 0.1 mg/kg of simeconazole. In conclusion, the pesticides such as total endosulfan, isoprothiolane, fenpropathirn were detected in 3 of the 132 samples. The amount of the detected total endosulfan (0.8 mg/kg and 2.1 mg/kg, respectively) and isoprothiolane (3.3 mg/kg) in Alismatis Rhizoma were higher than MRL set by the Korea Food and Drug Administration (KFDA), while the level of Fenpropathrin (0.02 mg/kg) in Crataegi Fructus was below the MRL listed on the European Pharmacopoeia (EP).

Key words : Pesticide, Medicinal herbs

서 론

예로부터 한약재는 질병 치료제, 보약의 재료로 꾸준하게 사용되어왔으며 최근에는 탕액 뿐 아니라 환제, 한방 엑기스제, 건강식품 등의 원료로도 그 사용범위가 넓어지고 있다[1]. 한약재들은 과거에 주로 야생에서 채취하여 사용해왔으나 앞서 언급한 바와 같이 사용범위의 확대로 인해 증가하는 수요를 국내에서의 인공재배와 중국을 포함한 해외에서의 한약재 수입을 통해 해결하고 있다[2]. 국내에서 공급되는 한약재들이나 수입 한약재들은 일반 농산물과 마찬가지로 재배, 저장, 유통되어짐으로써 병충해 방지 및 품질관리를 위하여 일정량의 농약을 사용하는 것으로 알려져 있다[3]. 하지만 국산 한약재의 경우 검사과정 없이 단순 포장되어 유통된다는 점과 제조업소가 수입하는 한약재들의 경우 자체검사만으로 유통된다는 점 등을 미루어 볼 때 한약재들은 항상 농약잔류의 문제를 안고 있다고 할 수 있다[2].

현재 식품의약품안전청(Korea Food and Drug Administration, KFDA)에서는 인삼의 농약잔류허용기

† **Corresponding author.** E-mail : windory1350@korea.kr
Tel : +82-51-666-6855, Fax : +82-51-666-6857

준(Pesticide maximum residue limit, MRL)을 따르도록 되어 있는 인삼 및 인삼가공품들과 식품으로도 사용이 잦아 농산물의 농약잔류허용기준을 따르도록 되어있는 갱미 등 31가지의 품목들을 제외하고 40여 품목의 한약재에서 각각의 품목마다 4종~25여종의 농약에 대해서만 잔류허용기준을 설정하고 있다[4]. 만약 기준이 설정되지 않은 농약의 검출 시에는 유럽약전(European Pharmacopoeia, EP)에 등재된 "Pesticide residues" 항의 기준을 따르거나 일일 섭취허용량(Acceptable daily intake, ADI), 평균체중, 일일 복용량(Maximum daily dose, MDD)을 바탕으로 하여 기준을 산출하는 등 한약재 사용량의 증가추세나 사용빈도가 가장 높다는 것을 고려하더라도 인삼에만 40여종의 농약의 잔류기준이 설정되어 있는 것을 감안할 때 여타 한약재들의 농약 안전기준은 미미한 실정이다. 따라서 현재 한약재에 사용되고 있는 농약들의 잔류수준에 맞는 적절한 기준 설정이 필요하다고 사료된다.[4),5)].

한약재에 대한 농약의 잔류검사는 안전성 평가를 위한 기준이 되기 때문에 한약재의 종류와 농약의 종류에 따른 분석법이 확립되어 있어야 한다[6]. 현재 식품의약품안전청에서는 생약 등의 잔류·오염물질 기준 및 시험방법을 통하여 한약재 중 잔류하는 농약의 분석방법 등을 고시하였다. 그 중 가스크로마토그래피(Gas chromatography, GC)를 이용하여 41종의 농약을 분석할 수 있는 다성분 분석법(Multi-residue analysis method)은 물리화학적으로 유사한 다수의 대상농약을 그룹화하여 분석을 수행하게 되는데 분석법에 적용될 수 있는 대상성분의 범위 또한 광범위하여 추가적인 농약항목 분석이 요구될 때 먼저 고려해 볼만한 분석법이다. 하지만 추가적으로 분석하게 될 농약의 분석 신뢰성 확보를 위해서는 농업진흥청(Rural development administration, RDA)의 잔류성 시험의 기준 및 방법 중 농약분석법의 적합성 기준인 검출한계(Limit of detection, LOD) 0.05 mg/kg 이하, 회수율(Recovery rate) 70% 이상, % RSD (% relative standrad deviation) 10% 이내 등을 만족시켜야한다[7]. 한편 한약재들 중 일부는 농산물과 달리 다양한 성분의 물질들을 포함하고 있어 한약재로부터 농약성분을 추출, 분리하기가 쉽지 않고 한약재 중의 천연물질을 농약으로 오인할 가능성이 존재한다[6]. 따라서 적절한 개별성분 분석법(Individual-residue analysis method)의 병행, 질량분석기(GC/mass spectrometry, GC/MS)를 통한 해당 농약성분을 확인하는 과정, 농약성분의 머무름 특성이 상이한 2가지 이상의 칼럼을 사용한 머무름 시간(Retention time, RT)의 재확인 과정 등 분석의 신뢰성을 높일 수 있는 추가적인 과정이 요구될 때도 있다[8].

본 연구에서는 생약 등의 잔류·오염물질 기준 및 방법의 다성분 분석법을 이용하여 GC로 분석될 수 있는 41종 농약과 더불어 추가적으로 77종의 농약들을 대상으로 회수율 및 검출한계를 조사하여 다성분 분석법으로 분석이 적합한 농약 113종을 선정하였다. 이어서 2011년 1월~12월까지 부산지역에서 유통되고 있는 78품목 132건의 한약재들에 대해 113종의 농약 잔류수준을 조사, 평가하여 안전한 한약재 관리를 위한 기초자료로서 활용함과 동시에 한약재 중 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 농약에 대해서는 잔류안전기준 마련의 근거를 제시하고자 한다.

재료 및 방법

시료, 시약 및 기구

한약재는 2011년 1월부터 12월까지 부산지역에서 유통되는 한약재 132건(78품목)을 시료로 사용하였다. 132건의 한약재 원산지별 검사현황 및 검사건수는 table 1과 같다. 118종의 농약 표준품은 Dr.Ehrenstofer GmbH (Germany), AccuStandard (U.S.A) 및 Wako (Japan)의 제품을 사용하였다. 분석대상농약은 해당 검출기 및 농약들 간의 머무름시간을 고려하여 8개의 그룹으로 나누어 분석하였다(Table 2, Fig. 2, Fig. 3). 추출 및 정제용매는 잔류농약용 acetone, n-hexane, dichlormethan (Merck Co.)를 사용하였고, GC 분석을 위한 시료의 정제과정에서는 florisil cartridge (Waters, U.S.A.)를 사용하였다.

Table 1. The list of commercial herbal medicines used in this study

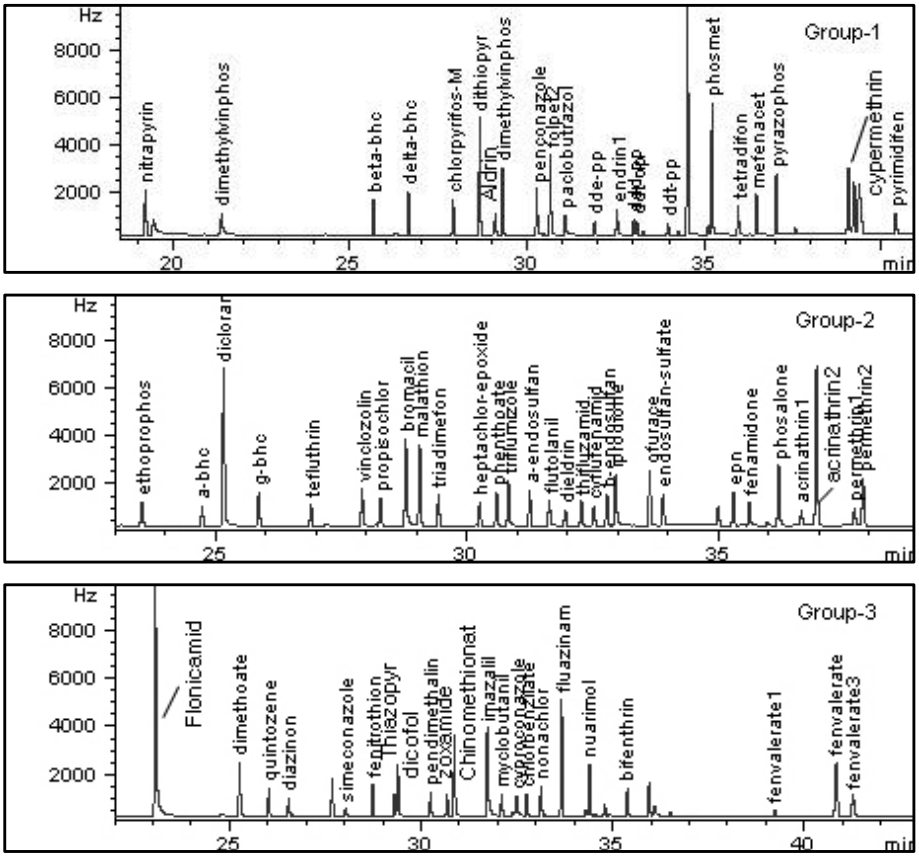
Korean name	Scientific name	Domestic product	Imported product
Back-chul	*Atractylodes macrocephala koidzumi*	1	2
Gil-kyoung	*Platycodonis Radix*	2	
Dang-gwi	*Angelicae Gigantis Radix*	1	
Gam-cho	*Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*		3
Gu-gi-za	*Lycii Fructus*	1	1
San-su-yu	*Corni Fructus*	2	1
Dang-sam	*Codonopsis Pilosulae Radix*		1
Mok-gwa	*Chaenomelis*	1	
Gyeol-myeong-za	*Cassiae Semen*	2	1
Baek-pyeon-du	*Dolichoris Semen*		2
Mae-kmun-dong	*Liriopis Tuber*	3	
Kang-hwal	*Osterici Radix*	1	1
Gu-maek	*Dianthi Herba*	1	
Gwal-luin	*Trichosanthis Semen*		1
Gal-gun	*Puerariae Radix*	1	3
Do-in	*Persicae Semen*		3
Bang-pung	*Saposhnikoviae Radix*	1	2
U-sul	*Achyranthis Radix*	1	2
Si-ho	*Bupleuri Radix*		4
Hong-hwa	*Carthami Flos*		3
Cheon-gung	*Cnidii Rhizoma*	3	
Chang-chul	*Atractylodis Rhizoma*		2
O-su-yu	*Evodiae Fructus*		2
Chang-i-za	*Xanthii Fructus*		3
Gi-mo	*Anemarrhenae*	1	2
Won-gi	*Polygalae Radix*		2
Taek-sa	*Alismatis Rhizoma*	2	
San-yak	*Dioscoreae Rhizoma*	2	
Seok-chang-po	*Acori Gramineri Rhizoma*	1	3
Gak-yak	*Paeoniae Radix*	2	2
Sang-yeop	*Mori Folium*	1	
Gi-sil	*Ponciri Fructus*	1	1
Hyang-bu-za	*Cyperi Rhizoma*	1	
Pae-mo	*Fritillariae Pallidiflorae Bulbus*		1
Mok-hwang	*Aucklandiae Radix*		2
Gi-gak	*Aurantii Fructus Immaturus*		1
Chi-za	*Gardeniae Fructus*		2
So-mok	*Caesalpiniae Lignum*		2
O-ga-pi	*Acanthopanax Root Bark*		2
Hwi-hyang	*Foeniculi Fructus*		3
Hu-bak	*Magnoliae Cortex*		1
Sin-gok	*Massa Medicata Fermentata*	1	1
Cha-jeon-za	*Plantaginis Semen*		1
Bin-rang-za	*Arecae Semen*		1
Nae-bo-kza	*Raphani Semen*		2

Table 1. The list of commercial herbal medicines used in this study (continued)

Korean name	Scientific name	Domestic product	Imported product
Gwang-gwak-hyang	*Pogostemonis Herba*		1
San-sa	*Crataegi Fructus*		1
Gwak-hyang	*Agastachis Herba*		1
Bong-chul	*Curcuma zedoaria*		1
Sin-i-hwa	-		1
Bu-za	*Aconiti Lateralis Radix Preparata*		1
Nam-sung	*Arisaematis Rhizoma*		1
Man-hyung-za	*Viticis Fructus*		1
Bok-bun-za	*Rubi Fructus*		1
Sa-in	*Amomi Fructus*		1
Yun-za-yuk	*Nelumbinis Semen*		1
U-myang-gwak	*Epimedii Herba*		1
Bak-bu-gun	*Stemonae Radix*		1
Mak-a	*Hordei Fructus Germinatus*	1	
Suk-gok	*Dendrobii Herba*		1
Gul-pae-mo	*Fritillariae Thunbergii Bulbus*		1
Suk-gi-hwang	*Rehmanniae Radix Preparata*		1
To-sa-za	*Cuscutae Semen*		1
Gang-hwang	*Curcumae Longae Rhizoma*		1
Mok-dan-py	*Moutan Cortex Radicis*		1
Baek-ji	*Angelicae Dahuicae Radix*		1
Ban-ha	*Pinelliae Tuber*		1
Hwang-gi	*Astragali Radix*		1
O-mi-za	*Schisandrae*		1
Pil-bal	*Piperis Longi Fructus*		1
Chun-mun-dong	*Asparagi Tuber*		1
Bok-ryoung	*Hoelen*		1
Ul-gum	*Curcumae longe Radix*		1
Chun-nam-sung	*Arisaematis Rhizoma*	1	
Hae-dong-py	*Kalopanacis Cortex*	1	
Mok-dong	*Akebiae Caulis*	1	
Sa-sam	*Adenophorae Radix*	1	
San-zo-in	*Zizyphi Semen*		1
	Total	38	94

Table 2. Selected pesticides list for this study

Group	Pesticide
Group-1 (18)	Nitrapyrin, Dimethylvinphos, β-BHC, δ-BHC, Chlorpyrifos-methyl, Dithiopyr, aldrin, Penconazole, Folpet, Paclobutrazole, DDE-PP, Endrin, DDD-PP, DDT-OP, DDT-PP, Captafol, Phosmet, Tetradifon, Mefenacet, Pyrazophos, Cypermethrin, Pyrimidifen
Group-2 (24)	Ethoprophos, α-BHC, Dicloran, γ-BHC, Tefluthrin, Vinclozolin, Propisochlor, Bromacil, Mlathion, Tiadimefon, Heptachlor-epoxide, Phenthoate, Triflumizole, α-endosulfan, Futolanil, Dieldrin, Thifluzamid, Cyflufenamid, β-endosulfan, Iprodione, Ofurace, Endosulfan-sulfate, EPN, Fenamidone, Phosalone, Acrinathrin, Permethrin
Group-3 (18)	Dimethoate, Quintozene, Diazinon, Simeconazole, Fenitrothion, Thiazopyr, Dicofol, Pendimethalin,Zoximde, Chinomethionat, Myclobutanil, Cyproconazole, Chlorbenzilate, Nonachlor, Fluazinam, Nuarimol, Bifenthrin, Fenvalerate,
Group-4 (17)	Terbutylazine, Chlorothalonil, Tolclofos-methyl, Chlorpyrifos, Fthalide, Procymidone, Methidathion, Profenofos, Kresoxim-methyl, Diniconazole, Edifenphos, Bromopropylate, Methoxychlor, Indanofan, Cyhalothrin, Prochloraz, Deltamethrin
Group-5 (19)	Thiometon, Probenazole, Tebupirimfos, Dimethenamid, Parathion-methyl, Heptachlor, Parathion, Tolyfluanid, Mecarbam, Dimepiperate, Fenoxanil, Isoprothiolane, Chlorfenapyr, Ethion, Carbophenothion, Fenprophthrin, Azinphos-methyl, Fenarimol, Pyridalyl
Group-6 (7)	Isazofos, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Fipronil, Fludioxonil, Triazophos, Etoxazole,
Group-7 (7)	Fenobucarb, Cadusafos, Iprobenfos, Esprocarb, Diphenamid, Cyprodinil, Mepronil,
Group-8 (8)	Molinate, Diphenylamine, Diethofencarb, Pirimiphos-ethyl, Isofenphos, Prothiofos, Fenoxycarb, Anilofos



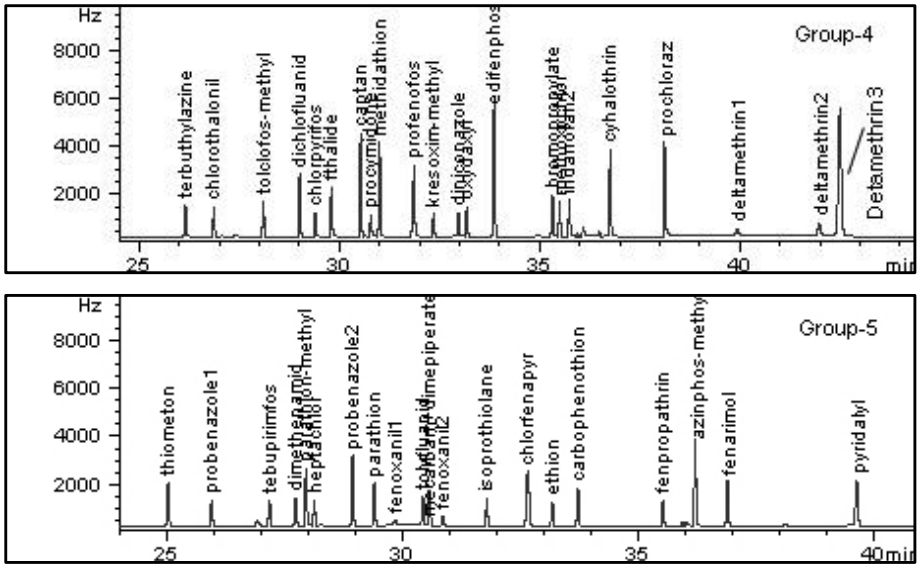


Fig. 2. Chromatograms of pesticide standard mixture (Group-1~5) by GC/ECD.

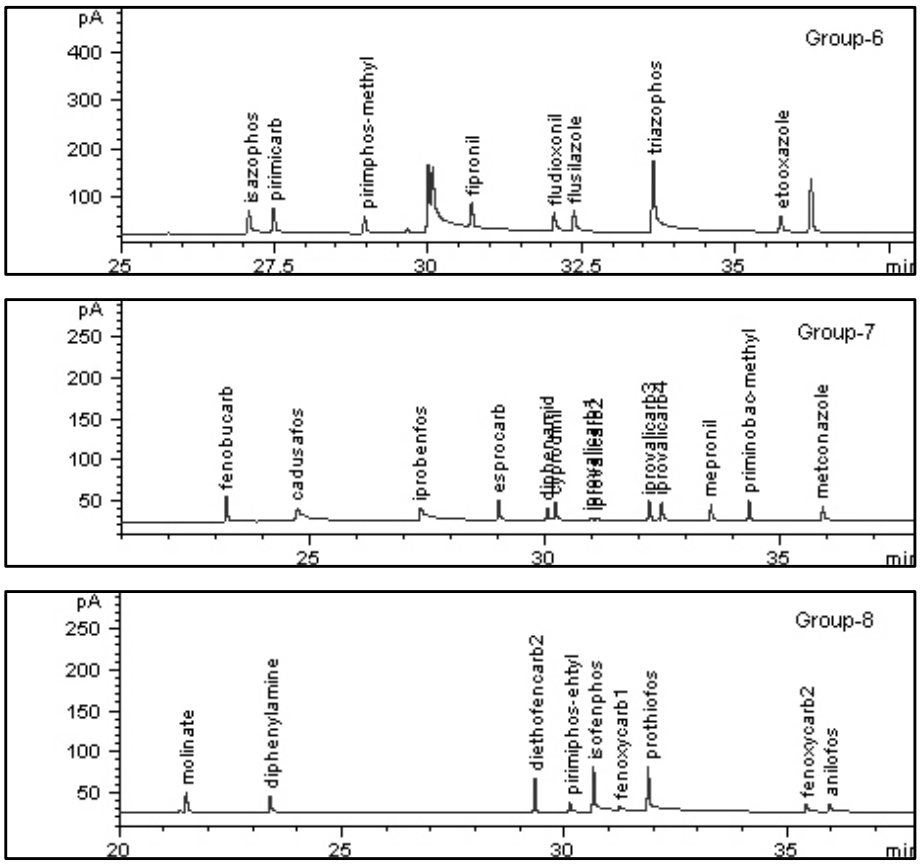


Fig. 3. Chromatograms of pesticide standard mixture (Group-6~8) by GC/NPD.

Table 3. Analytical condition for 118 pesticides

	GC/μ ECD	GC/NPD	GC/MSD
Instrument	Agilent 6890N		Agilent 6890N GC/5973i
Column	HP-5, DB-17 (30 m×0.25 m×0.25 ㎛)		HP-5MS(30 m × 0.25 mm×0.25 ㎛)
Inlet temp.	260℃		250℃
Column flow	1.0 mL/min(N_2)		1.0 mL/min(He)
Injection vol.	1 μL	3 μL	Source : 230℃
Det. temp.	325℃	280℃	Quad. : 150℃
Split ratio	30:1	splitless	splitless
Oven	80℃(2 min hold) → 5℃ / min → 120℃(5 min hold) → 7℃ / min → 250℃(0 min hold) → 7℃ / min → 280℃(10 min hold) Post run: 290℃ (5 min hold)		

분석조건

GC/μ ECD (GC/μ Electron Capture Detector), GC/NPD (GC/Nitrogen Phosphorous Detector), GC/MSD (GC/Mass Spectrometry Detector)의 분석조건은 table 3에 나타내었다. GC의 검출기는 농약 표준품의 화학적 특성을 고려하여 ECD, NPD를 선정하였고 각각의 검출기에 대해 극성(polarity)이 상이한 2가지의 column (DB-17, HP-5)을 사용하였다. GC/μ ECD, GC/NPD에서 검출된 농약성분은 GC/MSD를 통해 성분확인을 하였다.

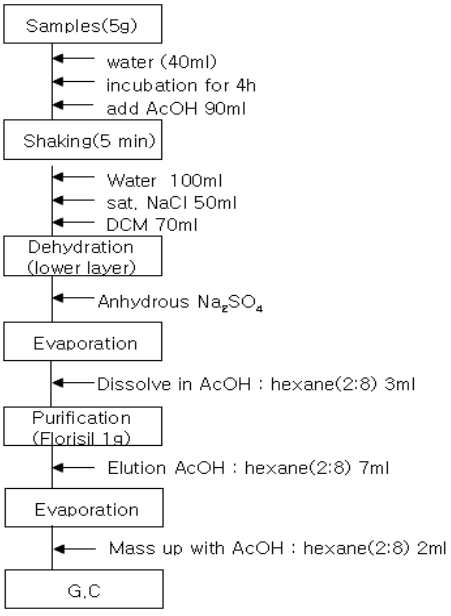


Fig. 1. A scheme for multi-residue analysis of pesticides.

시험방법

시료 약 500 g을 잘 분쇄하여 약 5 g을 달아 물 40 mL을 넣고 4시간 방치 후 생약 등의 잔류농약 시험방법 [1]을 사용하여 Fig.1과 같은 과정으로 전처리하여 얻은 시험용액을 GC/μ ECD 및 GC-NPD이용하여 분석하였다.

분석법의 회수율

본 연구에서 적용한 분석방법의 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 측정하기 위해 회수율 실험을 수행하였다. 먼저 잔류농약이 검출되지 않은 애호박에 LOD의 2.5~12배 범위의 118종 농약 표준용액을 첨가한 후 Fig.1에 따라 3회 반복 분석하여 회수율을 측정하였다.

분석법의 검출한계 측정

118종의 농약 표준용액을 농도별로 제조하여 시료에 첨가하고 Fig.1에 따라 전처리 과정을 거쳐 시료를 기기분석한 후 첨가된 농약들의 농도와 peak의 면적을 기준으로 하여 표준검량선을 작성하였다. 이어서 표준검량선과 농약표준품 농도별 실제 신호치들에 대한 표준편차를 구한 후 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법에 따라 식(1)에 따라 검출한계를 구하였다.

LOD=3.3 * σ / m (1) (σ : 표준편차 m: 검량선의 기울기)

결과 및 고찰

분석법의 회수율

본 연구에서 사용한 다성분 분석방법의 정확성과 재현성

의 척도인 정확도와 정밀도를 측정하기 위해 회수율 실험을 수행하였다. 정확도는 회수율(%)을 통해 측정하였고 정밀도는 회수율간의 % 상대표준편차를 통해 구하여 table 4, 5에 나타내었다. 회수율 실험은 Fig.1에 따라 수행하면서 정제과정에서는 생약 등의 잔류 · 오염물질 기준 및 방법에서 사용되는 용출용매인 hexan:dichloromethane: acetone (50:48.5:1.5)과 농산물에서 다종농약다성분 분석법에서 사용하고 있는 hexan:acetone (80:20)등 두 가지의 용출용매를 선정하여 회수율을 비교하였다. 그 결과 hexan:dichloromethane:acetone 조합을 사용하여 용출하였을 때 bromacil, nuarimol, prochloraz, cyproconazole, myclobutanil, ofurace, penconazole, simeconazole, triflumizole, paclobutrazole, diniconazole, captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid, folpet 등 16종 농약들의 회수율이 저조하였다(not shown). 하지만 hexan:acetone조합을 선택하여 회수율을 측정했을 때는 bromacil, nuarimol, cyproconazole, myclobutanil, ofurace, penconazole, simeconazole, triflumizole, paclobutrazole 등 9종은 61%~116% 범위의 양호한 회수율 결과를 보였고 prochloraz, diniconazole 등 2종은 각각 48%, 44%의 회수율을 나타내었다. 반면 captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid, folpet 등은 hexan:acetone 조합에서도 용출되지 않는 등 본 실험에서 선정한 두 가지의 용출용매(Elution solvent) 모두에서 용출되지 않았다. 따라서 본 분석법에서는 보다 많은 농약에 대해 용출력이 우수한 hexan:acetone (80:20) 조합을 용출용매로 선정하여 회수율 실험을 수행하였다. 그 결과 분석농약들에 대한 회수율은 44%~134.09%의 범위이고 % RSD는 2.01~38.84% 범위로 농업진흥청에서 제시한 농약 분석법 적합성 기준인 회수율 70% 이상, % RSD 10% 이하의 범위를 대부분 충족시켰으나 myclobutanil (61%), fluazinam (62%), diniconazole (44%), prochloraz (48%) 등은 그 기준에 약간 미치지 못하였다. 이와 비슷한 연구를 살펴보면 신 등은 인삼농축액을 이용한 154종의 농약들의 회수율실험에서 hexane: methylene chloride 조합을 용출용매로 사용하여 70%~115%의 회수율을 보고하였다[9]. 한편 본 연구에서는 captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid, folpet 등은 회수율이 10%내외로 낮은 결과를 보였는 데 이들 결과는 최 등이 대두를 이용한 회수율 측정에서 captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid 등의 회수율이 0~37% 범위였다고 보고한 결과와 유사한 경향임을 알 수 있었다[10]. Captafol, folpet, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid와 같은 농약들의 저조한 회수율의 원인은 농축과정 중 농약자체의 손실이나 상기농약의 분석을 위해 선택한 용매가 적당하지 않아 회수율이 낮을 가능성이 있다. 김 등에 의하면 몇몇 농약성분들은 농축과정 중 손실에 의해 회수율이 낮아질 수 있고 황 등은 추출, 분배 및 정제 시 사용하는 용출용매의 조성이 회수율에 영향을 미칠 수 있다고 보고한 바 있다[6),11)]. 또한 captafol, folpet은 GC 분석시 주입구(inlet)의 라이너(liner)에 사용되는 glass wool의 약간의 오염으로도 회수율에 영향을 받는 것을 본 연구를 통해서 관찰할 수 있었다.

분석법의 검출한계

검출한계는 농약에 대한 분석기기의 감도를 검증하는 수치로 검출한계를 측정하기 위해 118종의 농약 표준용액을 단계별 농도로 제조하여 시료에 첨가하고 Fig.1에 따라 실험을 수행하여 얻은 검액(test solution)을 기기분석한 후 표준검량선을 작성하였다. 이어서 표준검량선과 농도별 실제 신호치들에 대한 표준편차를 구한 후 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법에 의해 검출한계를 구하였다(Table 4, 5).

검출한계 측정결과 μ ECD 측정 대상농약들은 검출한계 0.0001~0.03 mg/kg, NPD 측정 농약들은 0.004~0.06 mg/kg 범위로 대부분의 ECD측정대상 농약들의 감도가 NPD 대상농약 보다 좋은 것으로 나타났다. 한편 etoxazole, simeconazole의 검출한계는 각각 0.06 mg/kg, 0.1 mg/kg으로 농업진흥청에서 요구하는 농약 분석법 적합성 검출한계 0.05 mg/kg을 만족시키지 못했다. 하지만 simeconazole는 한약재 중 기준이 설정되어 있는 인삼의 농약 잔류허용기준 0.7 mg/kg을 충분히 검출할 수 있는 수준이었으며 한약재들 중 잔류허용기준이 없는 etoxazole의 경우도 농산물의 최저 잔류허용기준이 도라지에서 0.1 mg/kg임을 감안할 때 simeconazole과 마찬가지로 검출에는 영향이 없는 수준이었다.

Table 4. Recovery rate, % RSD and LOD of pesticides detected with μ ECD (n=4)

Group	Pesticide	Recovery rate (%)	%RSD	LOD(mg/kg)
Group-1 (18)	Nitrapyrin	107.18	9.36	0.001
	Dimethylvinphos	65.51	10.02	0.01
	β -BHC	90.07	2.67	0.0002
	δ -BHC	85.98	12.62	0.0006
	Chlorpyrifos-methyl	91.34	3.54	0.0001
	Dithiopyr	85.66	4.37	0.0003
	Aldrin	99.55	9.66	0.0002
	Penconazole(A)	87.46	8.25	0.004
	Folfet	-	-	-
	Captafol	3.62	-	-
	Paclobutrazole(A)	88.15	12.37	0.03
	DDE-PP	82.53	2.96	0.0001
	Endrin(A)	102.70	3.74	0.001
	DDD-PP	78.41	8.06	0.0003
	DDT-OP	79.62	2.94	0.0001
	DDT-PP	105.47	9.14	0.0006
	Phosmet	66.03	17.47	0.01
	Tetradifon	90.80	5.18	0.001
	Mefenacet(A)	90.16	2.01	0.01
	Pyrazophos	51.88	12.35	0.01
	Cypermethrin	76.90	10.79	0.005
	Pyrimidifen(A)	90.24	6.43	0.01
Group-2 (24)	Ethoprophos	82.04	4.97	0.003
	α -BHC	84.17	10.29	0.0002
	Dicloran	85.00	2.45	0.0002
	γ -BHC	95.42	3.85	0.0003
	Tefluthrin	94.93	3.21	0.0006
	Vinclozolin	86.18	4.45	0.0003
	Propisochlor	82.79	7.00	0.0058
	Bromacil(A)	90.32	2.27	0.002
	Malathion	87.93	2.31	0.008
	Tiadimefon	58.81	9.73	0.003
	Heptachlor-epoxide	86.23	3.32	0.0001
	Phenthoate	91.10	11.85	0.001
	Triflumizole(A)	116.46	9.89	0.004
	α -endosulfan	87.70	3.35	0.0002
	Futolanil	81.00	12.40	0.02
	Dieldrin	88.80	0.98	0.0002
	Thifluzamid	87.95	6.55	0.0001
	Cyflufenamid	84.64	15.29	0.002
	β -endosulfan	99.94	10.03	0.0008
	Iprodione	89.84	2.14	0.005
	Ofurace(A)	73.29	32.60	0.01

Table 4. Recovery rate, % RSD and LOD of pesticides detected with μ ECD (n=4) (contnued)

Group	Pesticide	Recovery rate (%)	%RSD	LOD(mg/kg)
Group-2	Endosulfan-sulfate	89.87	5.88	0.001
	EPN	89.73	5.12	0.0003
	Fenamidone	78.75	8.11	0.0008
	Phosalone	87.30	12.17	0.0002
	Acrinathrin	73.56	6.17	0.004
	Permethrin	92.90	14.72	0.007
Group-3 (18)	Quintozene	91.11	2.30	0.001
	Diazinon	67.25	8.40	0.008
	Simeconazole(A)	115.77	38.84	0.1
	Fenitrothion	107.52	3.76	0.001
	Thiazopyr	88.99	7.89	0.002
	Dimethoate	17.30	-	-
	Dicofol	122.53	3.75	0.04
	Pendimethalin	90.03	4.69	0.0003
	Zoximde	97.99	11.76	0.005
	Chinomethionat	76.57	7.99	0.002
	Myclobutanil(A)	61.58	15.59	0.008
	Cyproconazole(A)	78.53	7.99	0.05
	Chlorbenzilate	73.48	10.82	0.009
	Nonachlor	83.40	2.27	0.001
	Fluazinam	62.70	13.17	0.01
	Nuarimol(A)	87.47	1.72	0.0003
	Bifenthrin	85.87	6.43	0.002
	Fenvalerate	79.22	9.97	0.0008
Group-4 (17)	Terbutylazine	81.17	18.46	0.09
	Tolclofos-methyl	92.71	13.02	0.005
	Chlorpyrifos	94.11	14.72	0.004
	Fthalide	87.90	4.83	0.001
	Procymidone	102.16	17.97	0.003
	Methidathion	93.89	6.26	0.01
	Chlorothalonil	21.62	-	-
	Profenofos	92.58	4.88	0.01
	Kresoxim-methyl	89.84	10.26	0.003
	Diniconazole	44.07	6.73	0.001
	Edifenphos	95.90	13.53	0.009
	Bromopropylate	84.04	9.92	0.003
	Methoxychlor	109.80	15.06	0.003
	Indanofan	92.53	10.97	0.01
	Cyhalothrin	87.57	7.30	0.005
	Prochloraz(A)	48.67	17.31	0.02
	Deltamethrin	70.03	13.08	0.01

Table 4. Recovery rate, % RSD and LOD of pesticides detected with μ ECD (n=4) (contnued)

Group	Pesticide	Recovery rate (%)	%RSD	LOD(mg/kg)
Group-5 (19)	Thiometon	77.39	2.70	0.01
	Probenazole	99.03	13.41	0.01
	Tebupirimfos	93.81	10.16	0.02
	Dimethenamid	93.92	4.95	0.01
	Parathion-methyl	94.08	2.92	0.001
	Heptachlor	98.06	7.61	0.004
	Parathion	93.58	6.89	0.002
	Mecarbam	95.29	2.01	0.004
	Dimepiperate	88.41	8.03	0.03
	Fenoxanil	90.88	12.27	0.01
	Isoprothiolane	88.97	1.47	0.001
	Tolyfluanid	14.06	-	-
	Chlorfenapyr	104.98	7.69	0.0004
	Ethion	91.10	1.61	0.001
	Carbophenothion	91.33	8.17	0.002
	Fenprophthrin	81.82	1.72	0.001
	Azinphos-methyl	108.88	8.60	0.01
	Fenarimol	71.01	1.95	0.001
	Pyridalyl	101.91	2.63	0.001

Table 5. Recovery rate, % RSD and LOD of pesticides detected with NPD (n=4)

Group	Pesticide	Recovery rate (%)	%RSD	LOD(mg/kg)
Group-6 (7)	Isazofos	121.91	5.36	0.02
	Pirimicarb	110.26	12.79	0.01
	Pirimiphos-methyl	119.31	9.20	0.01
	Fipronil	72.01	8.53	0.02
	Fludioxonil	77.85	5.12	0.02
	Triazophos	81.52	11.22	0.01
	Etoxazole	76.85	2.93	0.06
Group-7 (7)	Fenobucarb	92.14	3.51	0.01
	Cadusafos	116.15	10.83	0.01
	Iprobenfos	113.32	14.27	0.02
	Esprocarb	134.09	2.39	0.01
	Diphenamid	100.93	2.71	0.02
	Cyprodinil	115.57	8.98	0.01
	Mepronil	119.22	9.22	0.04
Group-8 (8)	Molinate	72.69	5.88	0.01
	Diphenylamine	85.32	9.43	0.02
	Diethofencarb	128.22	1.55	0.04
	Pirimiphos-ethyl	111.03	8.62	0.004
	Isofenphos	111.30	14.40	0.01
	Prothiofos	119.28	4.25	0.01
	Fenoxycarb	130.05	4.12	0.05
	Anilofos	129.31	6.53	0.01

한약재 중의 잔류농약 분석

Table 1에 제시된 한약재들을 대상으로 Fig.1에 따라 acetone으로 추출하여 얻은 상층액을 florisil cartridge로 정제하여 hexan:acetone (80:20)로 용출하여 얻은 검액을 분석하였다. 기기분석을 위해 극성이 상이한 2개의 칼럼(HP5, DB17)을 채용하여 Fig. 2, 3에 나타난 바와 같이 μ ECD (Group1~5), NPD (Group6~8)로 나누어 분석하였다. 최종적으로 양쪽 칼럼에서 농약표준품의 머무름시간과 일치하는 피크(peak)가 확인된 경우 GC/MSD로 검출여부를 재확인하였다.

부산지역에서 유통 중인 한약재 132건을 대상으로 113종의 대한 농약 잔류량을 조사한 결과 2건의 국내산 택사(Alismatis Rhizoma)에서 isoprothiolane 1회, total endosulfan 2회, 산사(Crataegi Fructus)에서 fenpropathirn 1회 (0.02 mg/kg) 등 3종류의 농약이 검출되었고 택사에서 검출된 2종의 농약들인 endosulfan은 각각 2.1 mg/kg, 0.8 mg/kg이 검출되어 모두 기준을 초과했고 isoprothiolane 역시 3.3 mg/kg이 검출되어 기준을 초과하였다(Fig. 4). 하지만 endosulfan의 경우 GC/MSD scan mode로는 검출이 확인되지 않아 감도가 상대적으로 뛰어난 SIM (selected ion monitoring) mode를 사용하여 검출을 최종확인 할 수 있었지만(Fig. 5) isoprothiolane은 endosulfan과 다르게 GC/MS scan mode를 통해 얻은 isoprothiolane 표준품 EI (electron ionization) mass spectra와 택사에서 검출된 isoprothiolane의 spetra을 비교하여 검출을 재확인할 수 있었다(Fig. 6). 두 농약간의 이런 차이는 절대검출량의 차이 뿐 아니라 endosulfan의 경우 GC/MS의 이온화에너지에 의해 생성되는 이온조각(ion fragment)들의 수가 isoprothiolane과 비교했을 때 보다 상대적으로 많이 생성되어 endosulfan의 감도가 낮아지면서 GC/MS scan mode에서 검출이 되지 않았을 가능성이 있다. Endosulfan은 1956년에 개발된 cyclodiene계 농약으로서 DDT, BHC, heptachlor 등과 같이 유기염소계 농약에 속하며 화학적, 생물학적, 광학적으로 환경 중 분해가 잘 일어나지 않는 유기화합물인 POP (persistent Organic Pollutant)로써 환경 및 인체에 위험한 물질로 알려져 있다[12]. Isoprothiolane은 벼의 도열병 방제약제로서 살충작용도 있는 것으로 알려져 있어 벼멸구의 밀도를 감소시키는 유기유황계 농약이다[13].

현재 우리나라에서는 40여 품목의 한약재들에서 각각 4~25여종의 농약에 대해서만 잔류허용기준이 설정되어 있고 만약 기준이 설정되지 않은 농약의 검출 시에는 유럽 약전에 등재된 “Pesticide residues “ 항의 기준을 적용하거나 일일 섭취허용량, 평균체중, 일일 복용량을 바탕으로 하여 기준을 계산하는 등의 가이드라인이 제시되어 있다[4]. 본 연구에서는 endosulfan의 경우 택사에 대한 잔류허용기준이 설정되어 있었으나 isoprothiolane의 경우에는 기준이 설정되어 있지 않아 일일 섭취허용량, 평균체중, 일일 복용량을 근거로 하여 기준을 산출하였고, fenpropathrin의 경우는 유럽약전의 Pesticide residues 항의 기준을 근거로 하여 적부를 판정하였다. 본 연구와 비슷한 연구내용을 살펴보면 이 등은 광주지역에서 유통되는 한약재 153건 중 천궁 2건에서 endosulfan이 잔류허용기준치를 초과하여 검출되었으며 5건의 한약재에서 8종의 농약성분이 검출되었는데 모두 기준이 설정되어 있지 않아 적부판정이 불가능하였다고 보고하였고, 조 등은 경동시장에서 유통 중인 한약재 16종 251건에 대해 18종의 농약을 분석한 결과 9건에서 농약이 검출되었으며 그 중 BHC를 제외한 나머지 농약들은 한약재에 대한 기준이 설정되어 있지 않는 항목들이었다고 보고한 바 있다[2),14)].

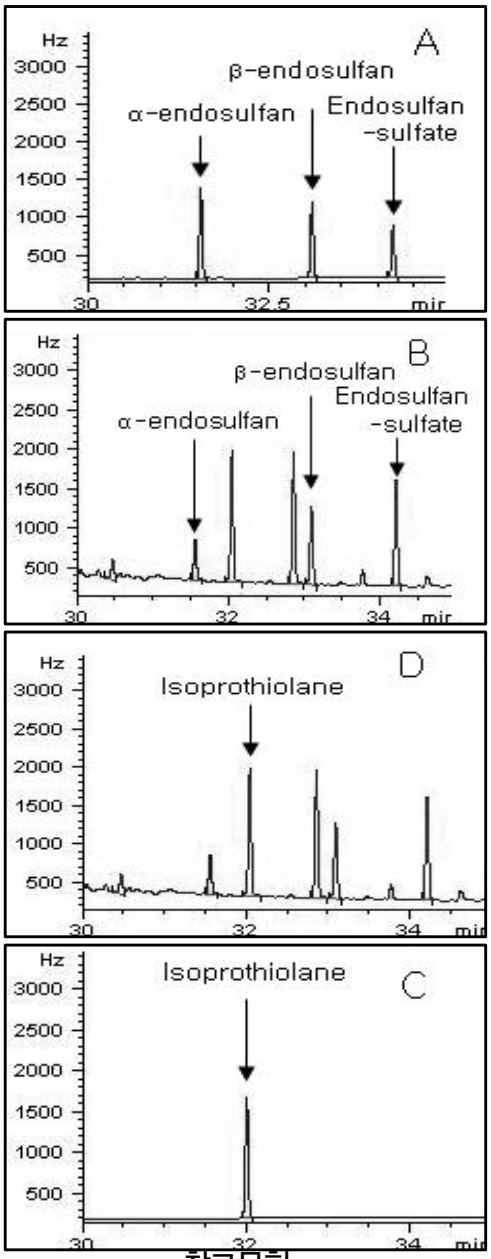
따라서 본 연구에서의 결과와 상기 인용된 여러 결과들은 앞으로도 안전한 한약재가 유통될 수 있도록 잔류농약에 대한 지속적인 모니터링의 필요성을 시사하고 있으며 또한 한약재 사용량이 많은 우리나라 실정에 맞게끔 최근 한약재에 많이 사용되고 있는 농약들에 대한 잔류기준 설정의 필요성이 증가하고 있는데 본 연구에서 얻어진 여러 결과들은 이런 기준 설정 과정에서 중요한 기초자료가 될 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 2011년 부산 지역에서 유통되고 있는 한약재 132건에 대해 농약잔류 수준을 조사하였다. 먼저 118종의 농약들을 선정하여 현재 식품의약품안전청에서 고시하고 있는 한약재 중 잔류농약 분석법에 의해 분석이 가능한 농약들을 회수율과 검출한계실험을 통해 평가하였다. 그 결과 captafol, folpet, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid를 제외한 113종의 농약들은 회수율이 44~134% 범위였고 검출한계는 simeconazole (0.1 mg/kg)을 제외한 대부분 농약이 0.001~0.06 mg/kg 수준으로 나타나는 등 113종의 농약들이 분석대상으로 적합한 것으로 조사되었다.

본 연구에서 조사된 132건의 한약재 중 2건의 국내산 택사에서 endosulfan 2회, isoprothiolane 1회, 수입산 산사에서 fenpropathirn 1회 등 3종의 농약이 검출되었

으며 이 중 택사에서 검출된 endosulfan은 각각 2.1 mg/kg, 0.8 mg/kg, isoprothiolane은 3.3 mg/kg이 검출되어 잔류허용기준을 초과하였다. 산사에서 검출된 fenpropathrin은 0.02 mg/kg이 검출되어 잔류허용기준 이하였다. 한편 택사에서 검출된 endosulfan의 경우 해당 잔류허용기준이 설정되어 있었지만 isoprothiolane 및 산사에서 검출된 fenpropathrin의 경우 기준이 설정되어 있지 않아 가공식품의 잔류농약 잠정기준에 따라 적부를 판단하였다.



참고문헌

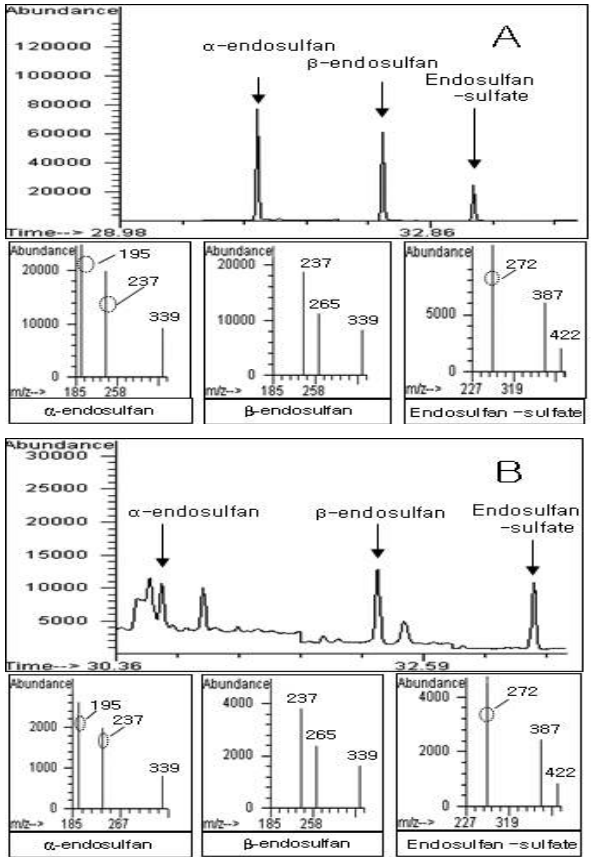


Fig. 5. SIM chromatograms of endosulfan in GC/MS (A: in acetone; (B): in Taek-sa (Alismatis Rhizoma)).

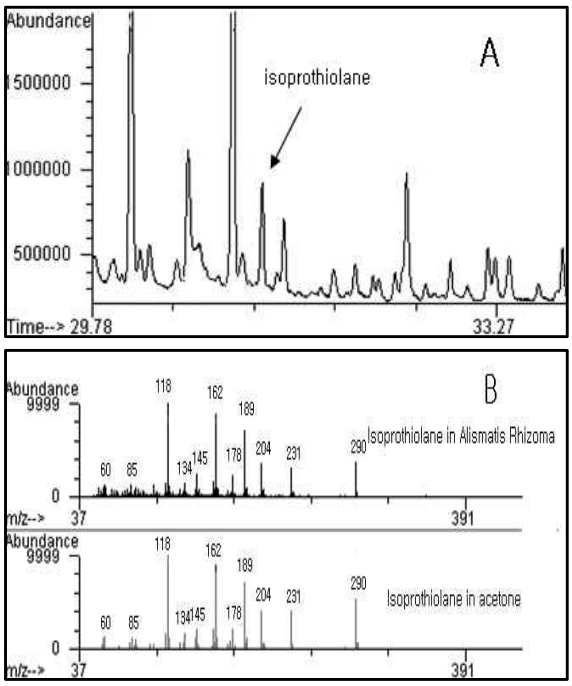


Fig. 6. TIC (total-ion chromatogram) (A) and typical mass spectra of isoprothiolane (B) in GC/MS.

1. Lee S. H., Kim H. S., Kim Y. M., Kim W. S., Won Y. J., Chae G. Y., Kim O. K., Park H. J., Jeong S. W. : Monitoring of Pesticide Residues in Herbal Medicines. Journal of the Environmental Sciences. 15(8), pp.811~817(2006).
2. H. H. Lee, J. S. M. Seo, M. S. Oh, I. S. Gang, J. J. Park, K. W. Seo, D. R. Ha, E. S. Kim : A Survey on Harmful Materials of Commercial Medical Herb in Kwangju Area. Journal of Food Hygiene and Safety. 25(2), pp.83~90(2010).
3. J. H. Cho, D. H. Kim, H. S. Kim, M. H. Oh, I. H. Kang, Y. H. Shim, W. K. Hwang, S. W. Myung, B. K. Choi : Monitoring Research for Residual Pesticides as Endocrine Disruptors in Natural Medicines(Ⅰ). Kor. J. Pharmacogn. 31(4), pp.455~458(2000).
4. 식품의약품안전청, 생약 등의 잔류·오염물질 기준 및 시험방법(2011).
5. 오창환, 한약재의 잔류농약 안전관리 방안. 한국환경농학회 학술대회집. 2008(2), pp.49~51(2008).
6. J. I. Hwang, Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. H. Kim, Y. J. Lee, J. Y. Park, D. H. Kim, J. E. Kim : Application of Macroporous Diatomaceous Earth Column for Residue Analysis of Insecticide Endosulfan in Herbal Medicines. Korean J. Environ. Agric. 30(1), pp.60~67(2011).
7. 농업진흥청, 농약의 등록기준, 농업진흥청 고시(2010).
8. 이영득, 식품공전 잔류농약분석집 실무해설서, 식품의약품안전청(2011).
9. Y. M. Sin, S. H. Lee, Y. U. Son, J. Y. Jeong, S. W. Jeoung, H. J. Park, S. H. Kim, Y. J. Won, C. H. Lee, W. S. Kim, M. K. Hong, K. R. Chae : Development of Simultaneous Analysis for the Multi-residual Pesticide in the Ginseng Extract using Gas Chromatography. Journal of the Environmental Sciences. 15(1), pp.85~94(2006).
10. W. J. Choi, G. S. Choi, H. J. Lee, Y. J. Won, H. J. Park, W. S. Kim : Determination of Simultaneous Analytical Method of Residual Pesticides by Gas Chromatography. Journal of the Environmetal Sciences. 18(12), pp.1369~1381(2009).
11. C. S. Kim, J. B. Kim, G. J. Im, H. J. Park, Y. D. Lee : Gas Chromatographic Performances for Simultaneous Determination of Multi-pesticide Residues and Extraction of Pesticides with Three Partition Solvents. The Korean Journal of Pesticide Science. 13(3), pp.133~147(2009).
12. T. K. Kim, J. E. Kim, T. H. Kim, H. S. Shin, O. K. Kwon, J. D. Kim, S. J. Lim : Chemical Remediation of Soils Contaminated with Endosulfan, Organochlorine Insecticide. The Korean Society of Environmental Agriculture. 2008(2), pp.75~89(2008).
13. 한국작물보호협회, 농약사용지침서, 삼정인쇄공사, pp.174~175(2011).
14. H. J. Cho, I. S. Hwang, B. H. Choi, C. H. Bae, M. H. Kim : Determination of residual pesticides in crude drugs(Gas chromatographic Analysis of 18 pesticides). Kor. J. Pharmacogn. 32(3), pp.200~211(2001).