

부산지역 유통 한약재의 농약잔류량 모니터링(III)

윤종배[†] · 권혁동 · 옥연주 · 김현진 · 박미정 · 박지현
농산물검사소(반여)

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

Youn Jong-bae[†], Kwon Hyuk-dong, Ok Youn-ju, Kim Hyun-jin,
Park Mi-jung and Park Jee-hyeun

Office of Agricultural Products Inspection(Banyeo Branch)

Abstracts

This study was conducted to investigate the amount of pesticide residues in a total of 141 different types of commercial medicinal herbs(CMHs) used by analytical methods capable of simultaneously determining a number of pesticide residues in the Busan area during 2011 and 2013.

A total of 392 samples were analyzed: 143 domestic samples(36.5 % of the total) and 249 imported samples(63.5 %) of CMHs according to producing area.

The residual pesticides were detected in 10 samples(2.6 %) [7 types(5.0 %)] and detected over MRLs in 2 samples(0.5 %) [1 types(0.7 %)]. In the detection rate between producing area, the domestic samples(5.6 %, 8 samples) was higher than the imported samples(1.2 %, 3 samples).

The 10 kinds of pesticides were detected on this study, and the 2 kinds(endosulfan and isoprothiolane) of these were detected over MRLs in 2 times and 1 times, respectively. The detection range of residual pesticides was 0.02 - 3.3 mg/kg.

Key words : Pesticide, Medicinal herbs

서론

우리나라는 경제발전과 함께 고령사회로 접어들면서 건강에 대한 관심이 고조되어 식생활에서도 다양한 약리 작용을 가진 한약재를 응용한 각종 질병치료제 및 건강기능식품 등의 소비가 급증하고 있는 추세이다. 이에 따른 한약재의 사용량 증가와 원활한 공급을 위하여 한약재 시장에서는 수입개방

화가 이루어지면서 여러나라의 한약재가 범람하고 있으나 현재 유통되는 한약재에 오염물질이 일부 함유되어 있다는 연구보고¹⁻⁴⁾들이 있으며, 수입한약재에 대하여 소비자들이 많은 관심과 우려를 가지고 있다.

과거에는 한약재를 주로 야생에서 채취하여 사용하여 왔으나 자생하는 한약재의 종류가 매우 제한적이며 생산량도 부족한 실정이라 공급부족에 따른

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

수요를 충족하기 위해 대부분 인공재배로 대체되고 있으며⁵⁾ 이 과정에서 한약재의 안정성에 대한 우려와 유해물질의 사용여부가 최근 상당한 문제로 대두되고 있는 실정이다⁶⁾.

또한 외국에서 수입한 한약재의 유통량은 늘고 있지만, 현지에서의 재배, 수확, 수집, 가공, 운반 등을 투명하게 알 수 없기에 더욱 엄격하고 필수적으로 한약재의 안전성을 확인하고 그 품질을 규격화, 표준화하여 관리 할 필요가 있다.

토양을 환경으로 자생하거나 재배되는 원료의 경우 환경오염에 많은 영향을 받으므로 안정성에 문제가 발생할 수 있다. 특히 식물원료에 있어서 농약은 품질향상과 그 생산성을 증대시키기 위하여 농업경영에 없어서는 안 될 요소이지만, 일부는 장기저장 및 유통을 위하여 건조과정을 거치면서 수분이 감소됨에 따라 잔류농약 성분이 농축 될 우려가 있고 이를 통해 인체 내에 축적됨으로써 인간의 건강에 위해를 초래 할 수 있어 관심의 대상이 되고 있다.

현재 유통 되는 한약재 중의 농약에 대한 관심이 고조되고 있고, 농약은 약용식물 재배 시 해충 등의 제거 목적으로 살포되어 한약재에 남아 잔류 될 가능성이 많다⁷⁾.

이에 DDT, Aldrin, Dieldrin 및 Endrin은 1973년에 BHC는 1979년에 생산 및 판매가 이미 금지되었고⁸⁾, Endosulfan은 2012년부터 금지되었지만, 이들 유기염소계의 분해반감기가 매우 길어 토양 등에 잔류 할 가능성이 높기 때문에 이들의 잔류성을 필히 분석해야 한다. 현재 식품의약품 안전처에서는 수입한약재의 경우는 수입의약품 등 관리규정에 의해 1998년부터 잔류농약 오염 가능성이 큰 수입한약재에 대한 규제를 시행하고 있으며, 국산 한약재의 경우는 대표적인 소면적 작물으로써 농약의 안전사용 기준이 마련되어 있지 않아 농약 잔류 허

용기준이 설정 되어 있지 않은 농약이 검출되고 있다.

농산물의 경우 식품공전에 450여종의 농약에 대한 기준 및 시험방법이 수록되어 있는 반면 한약재의 경우 대한민국약전의 생약시험법에 58종 농약에 대한 시험 방법이 수록되어 있고, 기준으로는 개별기준이 설정 되어 있는 한약재 50여품목과 농산물의 농약잔류허용기준을 따르도록 설정 되어 있는 한약재 30여품목, 그리고 그 이외의 기타 생약 및 생약추출물은 유기염소계 5종(DDT, BHC, Aldrin, Endrin, Dieldrin)에 대한 기준이 설정 되어 있어, 인체에 치명적인 영향이 있는 만큼 농약의 잔류여부를 그 허용기준에 맞는지 유통품에 대한 품질검사를 필수적으로 진행하여야 한다. 그러나 현재 한약재에 대한 잔류농약 기준이 미설정된 한약재가 많아 안전성 관리에 한계를 드러내고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 한약재에 대한 잔류농약 기준 확대 및 안전성 제고를 위하여 기초자료를 제공하고자 2011년에 78품목 132건, 2012년에 78품목 140건 2013년에 88품목 120건을 대상으로 대한민국약전 일반시험법의 생약시험법 중 다성분잔류농약분석법 중 Gas Chromatography로 분석 가능한 농약을 중심으로 2011년부터 3년간 부산광역시에서 유통 된 한약재를 대상으로 잔류농약에 대한 모니터링을 수행하였으며, 기준 미설정 농약에 대한 기준설정 및 안전성 제고의 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

시료, 시약 및 기구

한약재는 2011년부터 2013년까지 부산지역에서 유통되는 한약재 392건을 시료로 사용하였다. 392건의 한약재 원산지별 검사건수는 Table 1, Fig. 1

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

Korean name	Scientific name	2011		2012		2013	
		Domestic product	Imported product	Domestic product	Imported product	Domestic product	Imported product
Baeck-chool	<i>Atractylodes macrocephala</i>	1	2	3	-	-	-
Gil-kyoung	<i>Platycodon grandiflorum</i>	2	-	3	1	1	2
Dang-gwi	<i>Angelica gigas</i>	1	-	2	-	1	-
Gam-cho	<i>Glycyrrhiza uralensis</i>	-	3	-	5	-	2
Gu-gi-za	<i>Lycium chinense</i>	1	1	2	-	-	-
San-su-yu	<i>Cornus officinalis</i>	2	1	4	-	2	-
Dang-sam	<i>Codonopsis pilosulae Radix</i>	-	1	-	-	-	1
Mok-gwa	<i>Chaenomelis</i>	1	-	-	-	1	-
Gyeol-myeong-za	<i>Cassiae semen</i>	2	1	-	-	1	-
Baek-pyeon-du	<i>Dolichoris semen</i>	-	2	-	-	-	-
Mae-kmun-dong	<i>Liriope platyphylla</i>	3	-	3	-	1	1
Kang-hwal	<i>Ostericum koreanum</i>	1	1	-	1	1	1
Gu-maek	<i>Dianthi herba</i>	1	-	-	-	-	-
Gwal-luin	<i>Trichosanthis semen</i>	-	1	-	-	-	-
Gal-gun	<i>Pueraria lobata</i>	1	3	5	-	4	-
Do-in	<i>Prunus persica</i>	-	3	-	1	-	2
Bang-pung	<i>Saposhnikovia radix</i>	1	2	-	-	1	2
U-sul	<i>Achyranthes japonica</i>	1	2	1	1	-	2
Si-ho	<i>Bupleurum falcatum</i>	-	4	-	1	-	-
Hong-hwa	<i>Carthamus tinctorius</i>	-	3	-	2	-	-
Cheon-gung	<i>Cnidium officinale</i>	3	-	4	-	3	-
Chang-chul	<i>Atractylodes japonica</i>	-	2	-	1	-	-
O-su-yu	<i>Evodiae fructus</i>	-	2	-	-	-	1
Chang-i-za	<i>Xanthii fructus</i>	-	3	-	-	-	-
Gi-mo	<i>Anemarrhena asphodeloides</i>	1	2	-	2	-	-
Won-gi	<i>Polygala tenuifolia</i>	-	2	-	2	-	1
Taek-sa	<i>Alisma canaliculatum</i>	2	-	2	-	1	-
San-yak	<i>Dioscorea japonica</i>	2	-	2	-	1	1
Seok-chang-po	<i>Acorus gramineus</i>	1	3	1	1	-	-
Gak-yak	<i>Paeonia lactiflora</i>	2	2	2	-	2	-
Sang-yeop	<i>Mori folium</i>	1	-	-	-	-	-
Gi-sil	<i>Citrus aurantium</i>	1	1	-	1	-	-
Hyang-bu-za	<i>Cyperus rofundus</i>	1	-	1	-	3	-
Pae-mo	<i>Fritillariae pallidiflorae Bulbus</i>	-	1	-	-	-	-
Mok-hwang	<i>Aucklandiae radix</i>	-	2	-	-	-	1
Gi-gak	<i>Citrus aurantium</i>	-	1	-	3	-	-
Chi-za	<i>Gardenia jasminoides</i>	-	2	2	-	-	-
So-mok	<i>Caesalpinia sappan</i>	-	2	-	1	-	-
O-ga-pi	<i>Acanthopanax sessiliflorum</i>	-	2	-	1	-	1
Hwi-hyang	<i>Foeniculi fructus</i>	-	3	-	-	-	1
Hu-bak	<i>Magnolus thunbergii</i>	-	1	-	3	-	3
Sin-gok	<i>aspergillus oryzae</i>	1	1	1	1	1	
Cha-jeon-za	<i>Plantago asiatica</i>	-	1	1	1	-	1
Bin-rang-za	<i>Arecae semen</i>	-	1	-	-	-	-
Nae-bo-kza	<i>Raphani semen</i>	-	2	-	-	1	-
Gwang-gwak-hyang	<i>Pogostemon cablin</i>	-	1	-	1	-	-
San-sa	<i>Crataegus pinnatifida</i>	-	1	-	1	-	-

Table 1. Continued

Korean name	Scientific name	2011		2012		2013	
		Domestic product	Imported product	Domestic product	Imported product	Domestic product	Imported product
Gwak-hyang	<i>Agastachis herba</i>	-	1	-	-	-	-
Bong-chul	<i>Curcuma zedoaria</i>	-	1	-	-	-	-
Sin-i-hwa	<i>Prunus armeniaca</i>	-	1	-	-	-	-
Bu-za	<i>Aconiti lateralis radix Preparata</i>	-	1	-	-	-	1
Nam-sung	<i>Arisaematis rhizoma</i>	-	1	-	-	-	-
Man-hyung-za	<i>Vitidis fructus</i>	-	1	-	-	-	-
Bok-bun-za	<i>Rubus coreanus</i>	-	1	-	1	-	1
Sa-in	<i>Amomum villosum</i>	-	1	-	1	-	-
Yun-za-yuk	<i>Nelumbo nucitera</i>	-	1	-	1	-	2
U-myang-gwak	<i>Epimedium koreanum Nakai</i>	-	1	-	-	-	-
Bak-bu-gun	<i>Stemonae radix</i>	-	1	-	-	-	-
Mak-a	<i>Hordei fructus Germinatus</i>	1	-	-	-	1	-
Suk-gok	<i>Dendrobium moniliforme</i>	-	1	-	-	-	-
Gul-pae-mo	<i>Fritillaria thunbergii</i>	-	1	-	-	-	-
Suk-gi-hwang	<i>Rehmanniae radix Preparata</i>	-	1	-	-	-	1
To-sa-za	<i>Cuscutae semen</i>	-	1	-	-	-	-
Gang-hwang	<i>Curcuma aromatica</i>	-	1	-	1	-	-
Mok-dan-py	<i>Paeonia suffruticosa</i>	-	1	-	1	-	-
Baek-ji	<i>Angelicae dahuicae Radix</i>	-	1	-	-	2	-
Ban-ha	<i>Pinellia ternata</i>	-	1	-	1	-	1
Hwang-gi	<i>Astragalus membranaceus</i>	-	1	5	-	-	1
O-mi-ja	<i>Schisandra chnensis</i>	-	1	1	1	1	-
Pil-bal	<i>Piperis longi fructus</i>	-	1	-	-	-	-
Chun-mun-dong	<i>Asparagi tuber</i>	-	1	-	-	-	-
Bok-ryoung	<i>Poria cocos</i>	-	1	-	4	-	2
Ul-gum	<i>Curcumae longe Radix</i>	-	1	-	-	-	-
Chun-nam-sung	<i>Arisaematis rhizoma</i>	1	-	-	-	-	-
Hae-dong-py	<i>Kalopanax cortex</i>	1	-	-	-	-	1
Mok-dong	<i>Akebia quinata</i>	1	-	1	-	-	-
Sa-sam	<i>Adenophorae radix</i>	1	-	-	-	-	-
San-zo-in	<i>Zizyphus jujuba</i>	-	1	-	4	-	2
Gun-kang	<i>Zingiber officinale</i>	-	-	2	-	2	-
Gyeon-woo-ja	<i>Pharbitis nil</i>	-	-	-	1	-	2
Gual-ru-geun	<i>Trichosanthes kirilowii</i>	-	-	1	-	1	-
Gum-eun-hwa	<i>Lanicera japonica Thunberg</i>	-	-	-	2	-	1
Dae-hwang	<i>Rheum palmatum</i>	-	-	-	1	-	1
Dok-hwal	<i>Aralia continentalis</i>	-	-	2	-	2	1
Dan-sam	<i>Salvia miltiorrhiza</i>	-	-	-	1	-	-
San-cho	<i>Zanthoxylum piperitum</i>	-	-	-	1	-	1
Sang-baek-pi	<i>Morus alba</i>	-	-	-	2	-	1
Sin-i	<i>Magnolia denudata</i>	-	-	-	1	-	1
O-yak	<i>Lindera aggregata</i>	-	-	-	1	-	1
Youek-gea	<i>Cinnamomun loureirii</i>	-	-	1	1	-	1
Eeu-i-in	<i>Coix lachrymajobi</i>	-	-	1	-	1	-
Jeon-ho	<i>Anthriscus sylvestris</i>	-	-	-	1	-	1
Ji-hwang	<i>Rehmannia glutinosa</i>	-	-	1	-	-	1
Jin-pi	<i>Citrus umshiu</i>	-	-	-	-	2	-

Table 1. Continued

Korean name	Scientific name	2011		2012		2013	
		Domestic product	Imported product	Domestic product	Imported product	Domestic product	Imported product
Haeng-in	<i>Prunus armeniaca</i>	-	-	-	2	-	1
Gye-ji	<i>Cinnamomum loureirii</i>	-	-	-	2	-	-
Guk-hwa	<i>Chrysanthemum morifolium</i>	-	-	-	1	-	-
Dan-sam	<i>Salvia miltiorrhiza</i>	-	-	-	1	-	-
Du-chung-yeom-ja	<i>Eucommia ulmoides</i>	-	-	1	-	-	-
Mol-yak	<i>Commiphora myrrha</i>	-	-	-	1	-	-
Bak-ha	<i>Mentha arvensis</i>	-	-	2	-	1	-
Bang-gi	<i>Sinomenium acatum</i>	-	-	-	1	-	-
O-mae	<i>Prunus mume</i>	-	-	-	1	-	-
Yong-an-yuk	<i>Dimocarpus longan</i>	-	-	-	3	1	-
Ik-ji	<i>Aipinia ophylla</i>	-	-	-	1	-	1
Jak-yak	<i>Paeoniae radix</i>	-	-	2	-	-	-
Ji-gol-pi	<i>Lycii radidis Radix</i>	-	-	-	1	-	-
Jeol-pae-mo	<i>Fritillariae thunbergii Bulbus</i>	-	-	-	1	-	1
Jil-ryeo-ja	<i>Tribulus terrestris</i>	-	-	-	1	-	-
Cheon-ma	<i>Gastrodia elata</i>	-	-	-	2	-	1
Ha-su-o	<i>Pleuropterus multiflorus</i>	-	-	-	1	-	-
Hyeon-sam	<i>Scrophularia buergeriana</i>	-	-	-	1	-	-
Hyeon-ho-saek	<i>Corydalis remota</i>	-	-	1	1	-	1
Hyeong-gae	<i>Schizonepeta tenuifolia</i>	-	-	-	1	-	-
Gum-ang-ja	<i>Rosa laevigata</i>	-	-	-	-	-	1
Ma-hwang	<i>Ephedra sinica</i>	-	-	-	-	-	1
Baek-bok-reong	<i>Poria cocos wolf</i>	-	-	-	-	-	1
Baek-bu-ja	<i>Aconitum koreanum</i>	-	-	-	-	-	1
Baek-ja-in	<i>Thuja orientalis Linne</i>	-	-	-	-	-	2
Baek-ha-so-o	<i>Pleuropterus multiflorus TURC</i>	-	-	-	-	-	1
San-sa-yuk	<i>Cratae pinnatifida BUNGE</i>	-	-	-	-	-	1
Seok-go	<i>Gypsum</i>	-	-	-	-	-	1
So-yeop	<i>Perilla frutescens var.acuta</i>	-	-	-	-	-	1
Seung-ma	<i>Ciricifuga heracleifolia</i>	-	-	-	-	-	2
Amain	<i>Linim usitatissimum</i>	-	-	-	-	-	1
Yeon-gyo	<i>Forsythia koreana</i>	-	-	-	-	-	1
U-bang-ja	<i>Arctium lappa Linne</i>	-	-	-	-	-	1
Won-yuk	<i>Longanae arillus</i>	-	-	-	-	-	1
Ik-mo-cho	<i>Leonurus sibiricus</i>	-	-	-	-	1	-
Ja-so-yeop	<i>perilla frutescens var.acuta kudo</i>	-	-	-	-	1	-
Jeo-sil-ja	<i>Broussonetia kazinoki Stebold</i>	-	-	-	-	-	1
Jeong-ryeok-ja	<i>Draba nemorose O.ver.hebecarpa</i>	-	-	-	-	-	1
Jenny	<i>Adenophoria triphylla var.japonica hara</i>	-	-	-	-	-	1
Ji-bu-ja	<i>Kochia scoparia Scharder</i>	-	-	-	-	-	1
Chen-ryeon-ja	<i>Melia azedarach linne var.japonica makino</i>	-	-	-	-	-	1
Cheuk-back-yeop	<i>Biota orientalis Endicher</i>	-	-	-	-	1	-
Po-gong-yeong	<i>Taraxacum officinale</i>	-	-	-	-	1	-
Harpagophyti radix	<i>harpagophytum procumbens DC</i>	-	-	-	-	-	1
Hae-bang-pung	<i>citri unshii Pericarpinm</i>	-	-	-	-	-	1
Hyeon-cho	<i>Geranium nepalense subsp.thunbergil</i>	-	-	-	-	1	-
Hwang-geum	<i>Scutellaria baicalensis</i>	-	-	-	-	1	-
Total		38	94	60	80	45	75

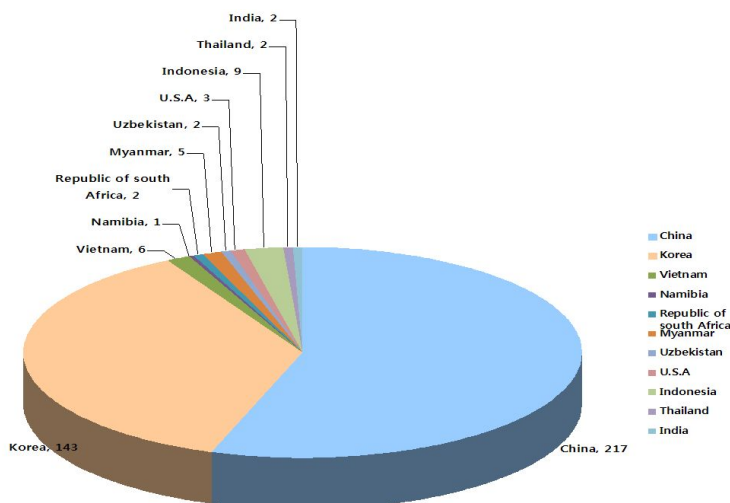


Fig. 1. Distribution of samples according to the nation.

과 같으며, 원산지별 분류는 Table 2에 나타내었다.

잔류농약 분석용표준품은 Dr. Ehrenstofer GmbH (Germany), AccuStandard(U.S.A) 및 Wako(Japan)의 제품을 사용하였으며, 일반시약은 잔류농약분석용 시약을 사용하였고 분석대상농약은 Table 3 및 Fig. 2, 3과 같다.

분석조건

GC/ μ ECD(GC/ μ Electron Capture Detector), GC/NPD(GC/Nitrogen Phosphorous Detector), GC/MSD(GC/Mass Spectrometry Detector)의 분석조건은 Table 4에 나타내었다. GC의 검출기

는 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.

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. 4와 같은 과정으로 전처리하여 얻은 시험용액을 GC/ μ ECD 및 GC-NPD이용하여 분석하였다.

Table 2. Distribution of samples according to the nation

Country	2011(%)	2012(%)	2013(%)
China	80(60.6 %)	70(50 %)	67(55.8 %)
Korea	38(28.8 %)	60(42.9 %)	45(37.5 %)
Vietnam	1(0.7 %)	2(1.4 %)	3(2.5 %)
Namibia	-	-	1(0.8 %)
Republic of south Africa	1(0.7 %)	1(0.7 %)	-
Myanmar	2(1.5 %)	1(0.7 %)	2(1.7 %)
Uzbekistan	-	1(0.7 %)	1(0.8 %)
U.S.A	1(0.7 %)	1(0.7 %)	1(0.8 %)
Indonesia	7(5.5 %)	2(1.4 %)	-
Thailand	-	2(1.4 %)	-
India	2(1.5 %)	-	-

Table 3. 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, Fenprophathrin, 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

검량선 작성 및 회수율시험

농약 118종에 대하여 회수율 실험을 수행하였다. 회수율시험은 잔류농약이 검출되지 않은 애호박에 LOD의 2.5 - 12배 수준으로 표준용액을 첨가한 후 Fig. 4의 방법으로 3회 반복하여 회수율을 측정하였다.

결과 및 고찰

검량선 작성과 회수율 시험

농약표준품의 검량선과 회수율 실험결과는 Table 5, 6과 같고, 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.

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 농약 성분들은 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^{9,10}.

검출한계 측정결과 μECD 측정 대상농약들은

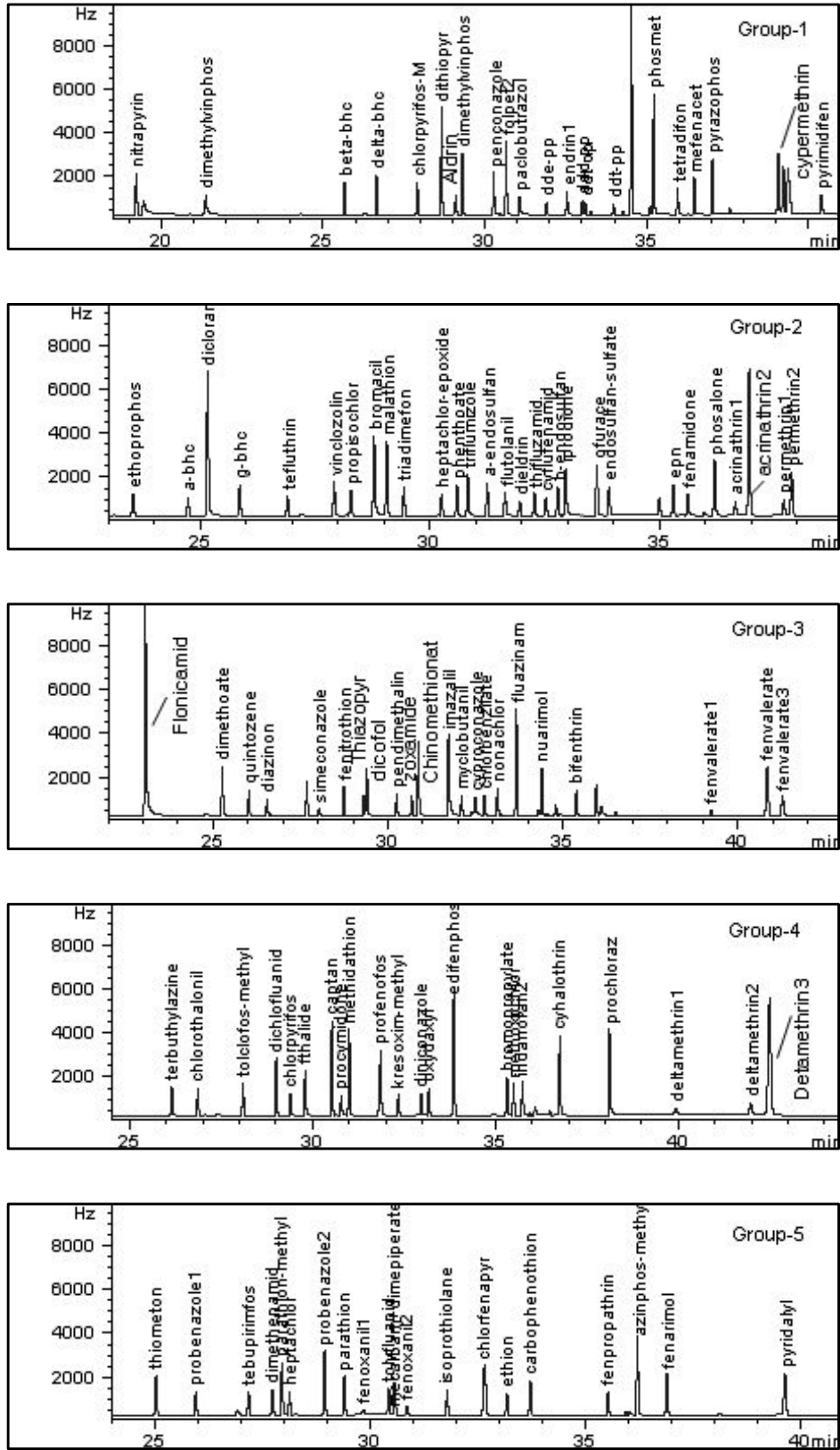


Fig. 2. Chromatograms of pesticide standard mixture(Group 1 - 5) by GC/ECD.

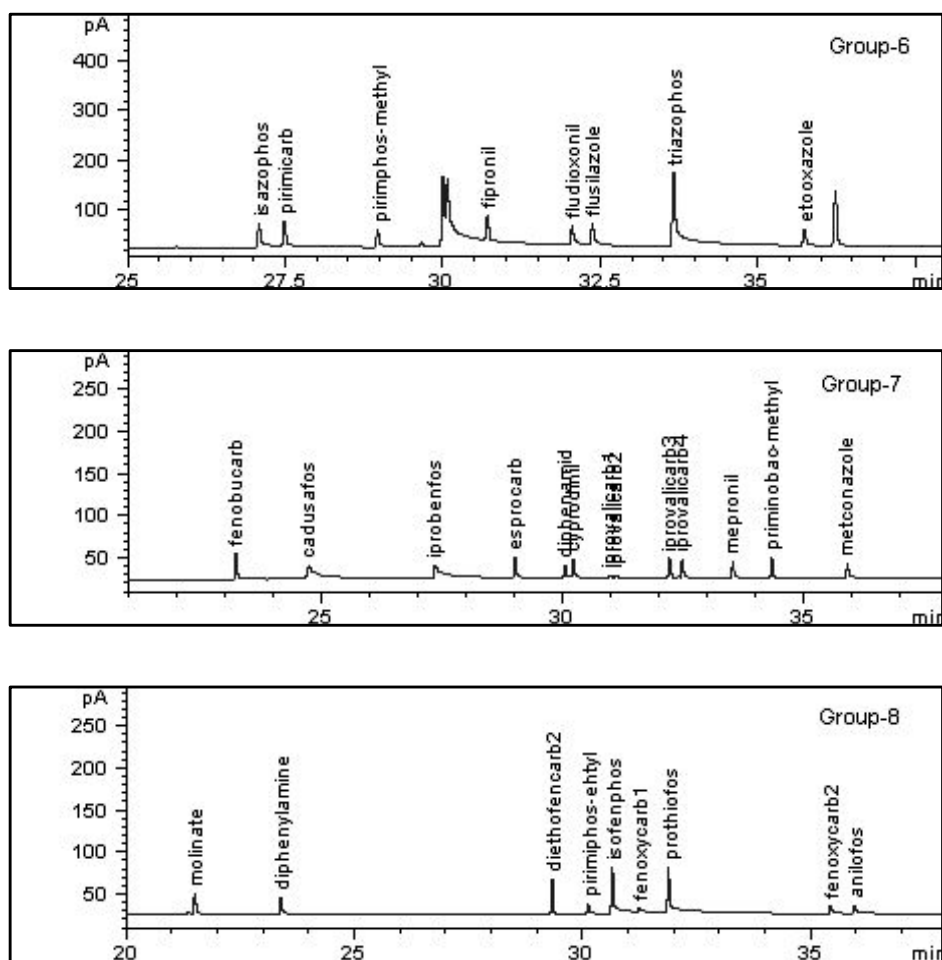


Fig. 3. Chromatograms of pesticide standard mixture(Group 6 - 8) by GC/NPD.

Table 4. 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 \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)		HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)
Inlet temp.	260 $^{\circ}$ C		250 $^{\circ}$ C
Column flow	1.0 mL/min(N ₂)		1.0 mL/min(He)
Injection vol.	1 μ L	3 μ L	Source : 230 $^{\circ}$ C
Det. temp.	325 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C	Quad. : 150 $^{\circ}$ C
Split ratio	30:1	splitless	splitless
Oven	80 $^{\circ}$ C(2 min hold) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 120 $^{\circ}$ C(5 min hold) \rightarrow 7 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C(0 min hold) \rightarrow 7 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C(10 min hold) Post run: 290 $^{\circ}$ C(5 min hold)		

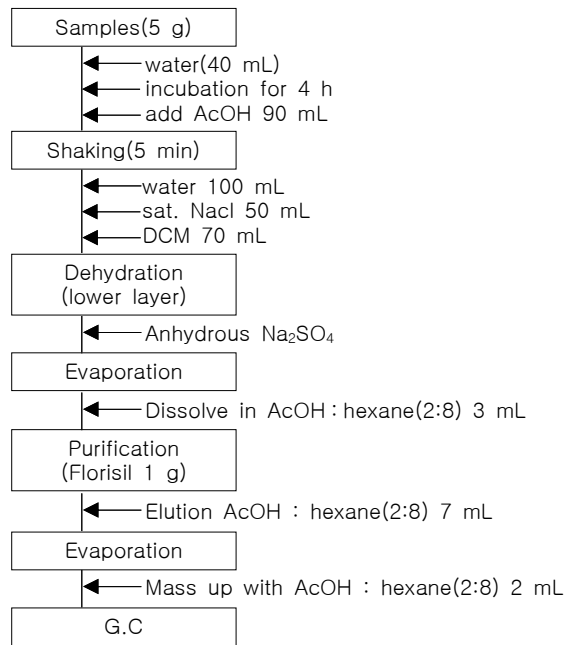


Fig. 4. A scheme for multi-residue analysis of pesticides.

검출한계 0.0001 - 0.03 mg/kg NPD 측정 농약들은 0.004 - 0.06 mg/kg 범위로 대부분의 ECD측정 대상농약들의 감도가 NPD 대상농약 보다 좋은 것으로 나타났다.

유통한약재 중 농약잔류실태

전체 141품목 392건의 한약재 중 잔류농약이 검출된 원산지별 잔류실태 분석결과는 Table 7과 같다.

이 중 잔류농약이 검출된 한약재는 10건(2.6 %)이었으며, 141품종 중 7품종에서 농약이 검출된 것으로 나타났다. 검출은 택사가 10건 중 3건이 검출되었으며, 그 외 산사 등 6품종에서 각 1건씩의 농약이 검출되었다. 이 중 택사는 2건이 허용기준을 넘어 부적합으로 나왔다.

농약잔류허용기준을 초과한 한약재는 국내산 택사에서 Endosulfan이 각각 2.1 mg/kg, 0.8 mg/kg 이 검출되어 전체 부적합률은 0.5 %를 나타냈다.

현재 우리나라에서는 40여 품목의 한약재들에서

각각 4 - 25여종의 농약에 대해서만 잔류허용기준이 설정되어 있고 만약 기준이 설정되지 않은 농약의 검출 되었을 경우는 유럽약전(European Pharmacopoeia)을 따르거나 해당 농약의 일일섭취량(ADI, Acceptable Daily Intake)과 해당 생약의 일일복용량(MDD, daily dose of the drug)을 고려하여 적부판정을 내리도록 되어 있다¹¹⁾.

이 번 연구에서는 택사 중 Endosulfan 및 Chlorpyrifos는 농약잔류허용기준이 설정되어 있는 반면 산사의 fenpropathrin 및 육계의 permethrin은 유럽약전의 Pesticide residues항의 기준을 적용하였으며, 그 외 Isoprothiolane, Chlorpyrifos, Cypermethrin, Fenitrothion, Cyhalothrin의 농약은 개별생약에 대한 기준이 설정되어 있지 않고 유럽약전에도 설정되어 있지 않아 ADI와 MOD를 고려하여 기준을 적용하였다.

국내산의 농약검출은 143건 검사결과 8건으로 검출률이 5.6 %였으며, 수입산은 249건 검사결과 3건 검출, 검출률 1.2 %로 국내산에서 검출률은 더

Table 5. Recovery rate of Pesticides in Pumpkin by GC-ECD

Pesticide	Recovery(%)	%RSD	Pesticide	Recovery(%)	%RSD
Nitrapyrin	107.18	9.36	Endosulfan-sulfate	89.87	5.88
Dimethylvinphos	65.51	10.02	EPN	89.73	5.12
β-BHC	90.07	2.67	Fenamidone	78.75	8.11
δ-BHC	85.98	12.62	Phosalone	87.30	12.17
Chlorpyrifos-methyl	91.34	3.54	Acrinathrin	73.56	6.17
Dithiopyr	85.66	4.37	Permethrin	92.90	14.72
aldrin	99.55	9.66	Quintozene	91.11	2.30
Penconazole(A)	87.46	8.25	Diazinon	67.25	8.40
folfet	-	-	Simeconazole(A)	115.77	38.84
Captafol	3.62	-	Fenitrothion	107.52	3.76
paclobutrazole(A)	88.15	12.37	Thiazopyr	88.99	7.89
DDE-PP	82.53	2.96	Dimethoate	17.30	-
Endrin(A)	102.70	3.74	Dicofol	122.53	3.75
DDD-PP	78.41	8.06	Pendimethalin	90.03	4.69
DDT-OP	79.62	2.94	Zoximde	97.99	11.76
DDT-PP	105.47	9.14	Chinomethionat	76.57	7.99
Phosmet	66.03	17.47	Myclobutanil(A)	61.58	15.59
Tetradifon	90.80	5.18	Cyproconazole(A)	78.53	7.99
Mefenacet(A)	90.16	2.01	Chlorbenzilate	73.48	10.82
Pyrazophos	51.88	12.35	Nonachlor	83.40	2.27
Cypermethrin	76.90	10.79	Fluazinam	62.70	13.17
Pyrimidifen(A)	90.24	6.43	Nuarimol(A)	87.47	1.72
Ethoprophos	82.04	4.97	Bifenthrin	85.87	6.43
α-BHC	84.17	10.29	Fenvalerate	79.22	9.97
Dicloran	85.00	2.45	Terbutylazine	81.17	18.46
γ-BHC	95.42	3.85	Tolclofos-methyl	92.71	13.02
Tefluthrin	94.93	3.21	Chlorpyrifos	94.11	14.72
Vinclozolin	86.18	4.45	Fthalide	87.90	4.83
Propisochlor	82.79	7.00	Procymidone	102.16	17.97
Bromacil(A)	90.32	2.27	Methidathion	93.89	6.26
Malathion	87.93	2.31	Chlorothalonil	21.62	-
Tiadimefon	58.81	9.73	Profenofos	92.58	4.88
Heptachlor-epoxide	86.23	3.32	Kresoxim-methyl	89.84	10.26
Phenthoate	91.10	11.85	Diniconazole	44.07	6.73
Triflumizole(A)	116.46	9.89	Edifenphos	95.90	13.53
α-endosulfan	87.70	3.35	Bromopropylate	84.04	9.92
Futolanil	81.00	12.40	Methoxychlor	109.80	15.06
Dieldrin	88.80	0.98	Indanofan	92.53	10.97
Thifluzamid	87.95	6.55	Cyhalothrin	87.57	7.30
Cyflufenamid	84.64	15.29	Prochloraz(A)	48.67	17.31
β-endosulfan	99.94	10.03	Deltamethrin	70.03	13.08
Iprodione	89.84	2.14	Thiometon	77.39	2.70
ofurace(A)	73.29	32.60	Probenazole	99.03	13.41
Tebupirimfos	93.81	10.16	Azinphos-methyl	108.88	8.60
Dimethenamid	93.92	4.95	Fenarimol	71.01	1.95
Parathion-methyl	94.08	2.92	Pyridalyl	101.91	2.63
Heptachlor	98.06	7.61	Isoprothiolane	88.97	1.47
Parathion	93.58	6.89	Tolyfluanid	14.06	-
Mecarbam	95.29	2.01	Chlorfenapyr	104.98	7.69
Dimepiperate	88.41	8.03	Ethion	91.10	1.61

Table 6. Recovery rate of Pesticides in Pumpkin by GC-NPD

Pesticide	Recovery(%)	%RSD	Pesticide	Recovery(%)	%RSD
Isazofos	121.91	5.36	Molinate	72.69	5.88
Pirimicarb	110.26	12.79	Diphenylamine	85.32	9.43
Pirimiphos-methyl	119.31	9.20	Diethofencarb	128.22	1.55
Fipronil	72.01	8.53	Pirimiphos-ethyl	111.03	8.62
Fludioxonil	77.85	5.12	Isofenphos	111.30	14.40
triazophos	81.52	11.22	Prothiofos	119.28	4.25
Etozazole	76.85	2.93	Fenoxycarb	130.05	4.12
Fenobucarb	92.14	3.51	Anilofos	129.31	6.53
Cadusafos	116.15	10.83	Uniconazole	100.93	2.71
Iprobenfos	113.32	14.27	Cyprodinil	115.57	8.98
Esprocarb	134.09	2.39	Mepronil	119.22	9.22
Fenoxanil	90.88	12.27	Carbophenothion	91.33	8.17
Fenprophthrin	81.82	1.72	-	-	-

Table 7. Pesticide detection frequencies and rates of domestic and imported medicinal herbs

Medicinal herb	No. of samples	No. of detection	No. of violation	Domestic			Imported		
				No. of samples	No. of detection	No. of violation	No. of samples	No. of detection	No. of violation
<i>Alismatis Rhizoma</i> (Taek-sa)	5	4	2	5	4	2	-	-	-
<i>Crataegi Fructus</i> (San-sa)	2	1	-	-	-	-	2	1	-
<i>Corni Fructus</i> (San-su-yu)	9	1	-	8	1	-	1	-	-
<i>Lycii Fructus</i> (Gu-gi-za)	4	1	-	3	1	-	1	-	-
<i>Gardeniae Fructus</i> (Chi-za)	4	1	-	3	1	-	1	-	-
<i>Lonicera japonica</i> (Gum-eun-hwa)	3	1	-	-	-	-	3	1	-
<i>Cinnamomi cortex spissus</i> (Youek-gea)	3	1	-	1	-	-	2	1	-
Total	30	10	2	20	7	2	10	3	-

높게 나타났으며, 수입산은 육계 1건이 베트남산이고 나머지 2건은 중국산이었다.

이는 서울지역 유통한약재 중 잔류농약모니터링 결과에서 국내산 농약검출률 9.9 %, 수입산 농약검출률 1.1 %¹⁶⁾와 비교할 때 유사한 결과를 나타내었다. 중국산의 경우 한약재의 원가 상승 등의 이유로 농약사용이 극히 제한되어 있어 이런 결과를 보인 것으로 생각 된다.

Table 8은 한약재에서 검출된 각 농약 별 잔류량을 이용하여 EDI를 구한 다음 ADI와 비교하여 %ADI로 잔류농약에 의한 위해성을 추정 평가한 결과를 나타내었다.

%ADI는 Isoprothiolane에서 1.1로 가장 높게 나타났고 그 외 농약에서는 1이하로 나타났다.

이는 농산물 중 잔류농약 모니터링 결과로 위해성 평가를 실시한 연구결과¹²⁻¹⁵⁾와 비슷한 결과였으며, 서울지역유통한약재 중 잔류농약실태 조사 중 위해성 평가와 비교할 때 대부분 %ADI가 1이하로 나온 것과 유사한 결과를 보였다. %ADI가 1을 넘는 택사의 Isoprothiolane의 경우는 시료수가 한정적이어서 향후 대표성을 가질 수 있는 다수의 시료를 확보하여 체계적으로 위해성 평가를 하여야 할 필요가 있다고 판단된다.

또한 한약재는 일반 농산물과 달리 당제나 환제

Table 8. The pesticides detected in medicinal herbs and assessment of their risk

Group/Medicinal herb (korean name)	Pesticide	No. of detection	Detection range (mg/kg)	Maximum residue limit (mg/kg)	Average concentration (mg/kg) ^{a)}	EDI ^{b)} (mg/day/ person)	ADI ^{c)} (mg/60 kg/day)	%ADI ^{d)}
<i>Alismatis Rhizoma</i> (Taek-sa)	Endosulfan	3	0.1 - 2.1*	0.2	0.6	0.0054	3.6	0.15
	Isoprothiolane	1	3.3	1.0	0.66	0.01056	0.96	1.1
	Chlorpyrifos	1	0.5	0.5	0.1	0.001	0.6	0.1667
<i>Crataegi Fructus</i> (San-sa)	Fenpropathrin	1	0.02	0.03	0.01	0.003	1.8	0.1667
<i>Corni Fructus</i> (San-su-yu)	Chlorpyrifos	1	0.1	0.2	0.011	0.0011	0.6	0.18333
<i>Lycii Fructus</i> (Gu-gi-za)	Cypermethrin	1	0.3	5.0	0.075	0.0015	1.2	0.125
<i>Gardeniae Fructus</i> (Chi-za)	Fenitrothion	1	0.1	0.4	0.025	0.00015	0.36	0.04167
<i>Lonicera japonica</i> (Gum-eun-hwa)	Cyhalothrin		0.3	0.6	0.1	0.002	1.2	0.1667
<i>Cinnamomi cortex spissus</i> (Youek-gea)	Permethrin		1	1	0.33	0.0165	3	0.55

^{a)}Average concentration(mg/kg) = {(Number of sample blow LOD × 1/2LOD) + Σ(detected concentration)} / number of total sample

^{b)}EDI(mg/day/person) = average concentration(mg/kg) × daily dose of the medicinal herb(kg/day/person)

^{c)}ADI(mg/60 kg/day) = ADI(mg/kg b.w./day) × 60 kg

^{d)}%ADI = EDI/ADI × 100

*Pesticide residue over MRLs

형태로 복용하기 때문에 정확한 위해평가를 위해서는 한약재별로 탕제 및 환제의 잔류농약 이행정도를 고려하여야 할 것으로 생각 된다.

검출된 잔류농약의 용도별 분류는 Table 9와 같다. 검출빈도는 Endosulfan이 총 3회로 검출되었으며, 그 외는 각 1회씩 검출되었다. 농약 농도별 검출 횟수는 살비·살충제가 5회, 살충제 3회, 살비·살충·살선충제가 2회, 살충·살균제, 살균제가 각 1회 순으로 나타났다.

Endosulfan은 서울지역 유통한약재 중 잔류농약 실태조사(2011년)에서도 검출 빈도가 높은 농약으로 보고된바 있으며¹⁶⁾, 토양처리제로써 시설재배지 토양에서 검출률이 매우 높은 농약이라고 보고된 바 있다¹⁷⁾.

요 약

부산지역에서 2011 - 2013년 3년간 유통·판매

Table 9. Classification of pesticides detected in medicinal herbs

usage	pesticide	Medicinal herbs
Acaricide & Insecticide(5)	Endosulfan	<i>Alismatis Rhizoma</i> (Taek-sa)
	Cypermethrin	<i>Lycii Fructus</i> (Gu-gi-za)
	Fenpropathrin	<i>Crataegi Fructus</i> (San-sa)
Insecticide(3)	Cyhalothrin	<i>Lonicera japonica</i> (Gum-eun-hwa)
	permethrin	<i>Cinnamomi cortex spissus</i> (Youek-gea)
	Fenitrothion	<i>Gardeniae Fructus</i> (Chi-za)
Acaricide & Insecticide & Nematicide(2)	Chlorpyrifos	<i>Alismatis Rhizoma</i> (Taek-sa)
		<i>Corni Fructus</i> (San-su-yu)
Insecticide & fungicide(1)	Isoprothiolane	<i>Alismatis Rhizoma</i> (Taek-sa)

된 한약재 141종을 대상으로 동시다성분 분석법을 이용하여 농약 잔류량을 조사하였다.

총 392건의 한약재 시료를 실험에 사용하였으며, 원산지별로는 국내산 143건(36.5%), 수입산 249건(63.5%)이었다.

실험결과 총 7종 10건의 한약재 시료에서 잔류농약이 검출(2.6%)되었으며, 그 중 1종 2건에서 기준을 초과(0.5%)하였다. 또 원산지별 검출율은 국내산이 8건(5.6%)으로 수입산 3건(1.2%) 보다 높게 나타났다.

이번 연구에서 총 10종의 농약이 검출되었는데, 그 중 2종(엔도설판과 이소프로치올란)이 각각 2회와 1회에 걸쳐 기준을 초과하였고, 잔류농약의 검출범위는 0.02 - 3.3 mg/kg이었다.

참고문헌

1. 김양숙 외 7인. 생약 및 생약엑스제 중의 잔류농약 측정. 서울특별시보건환경연구원보 32: 83 - 89(1996)
2. 류희엽 외 5인. 생약 중 유기염소계 및 유기인계 잔류농약분석, 전라북도보건환경연구원보 6:31 - 48(1994)
3. 이재만 외 3인. 생약 중 잔류농약에 관한 조사연구, 인천광역시보건환경연구원보 6:43 - 55 (1996)
4. 강순배 외 4인. 제주도산 감귤피의 농약잔류량 조사. 제주도보건환경연구원보 4:57 - 65(1993)
5. Lee SH, Kim WS, Kim YM, Kim WS, Won YJ, Chae GY, Kim OH, Park HJ, Jeong SW, Monitoring of pesticides residues in herbal medicines. J environ Sci. 15(8), 811 - 7(2006)
6. Jung SJ, Lee SD, Kim SJ, Jo SA, Kim NH, Jung HJ, Kim HS, Han KY. monitoring of sulfur dioxide residue in commercial medicinal herbs in seoul. J Food Hyg saf. 26(4), 435 - 47(2010)
7. Seo CG, Huang DS, Lee JK, Ha HK, Chun JM, UM YR, Jang S, Shin HK. Concentration of heavy metals, residual pesticides and sulfur dioxide of before/after a decoction. Korean J Herbol. 24(1), 111 - 9(2009)
8. Kim JH. Residues of the organochlorine pesticides and heavy metal in culture environment of ginseng on sangju. J Environ Toxicol. 19(2), 183 - 9(2004)
9. 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), 60 - 67(2011)
10. C. S. Kim, J. B. Kim, G. J. Im, H. J. Park, Y. D. Lee : Gas Chromatographic Performances for Simultaneous Determination of Multipesticide Residues and Extraction of Pesticides with Three Partition Solvents. The Korean Journal of Pesticide Science. 13(3), 133 - 147(2009)
11. 대한민국약전 [별표5] 일반시험법 중 24. 생약 시험법(2012)
12. 이은영, 노현호, 박영순, 강경원, 조성용, 이승열, 박인영, 김태화. 청주 및 전주지역 유통 농산물의 잔류농약모니터링. 한국농약과학회지 12(4), 357 - 362(2008)

13. 한국약. 대전 충남지역 생산농산물 중의 농약 잔류실태 및 잔류농약의 위해성 평가. 충남대학교석사논문(2004)
14. 김옥희, 박성규 하광태. 국내 산지별 채소류의 잔류농약 실태 및 안전성 평가. 서울시보건환경연구원 45, 44 - 65(2009)
15. 장미라. 서울지역 유통채소류 섭취에 따른 잔류농약의 위해성 평가. 단국대학교 박사학위 논문(2010)
16. 최영희, 박성규, 김옥희, 승현정. 서울지역 유통 한약재 중 잔류농약실태조사. 서울특별시보건환경연구원(2011)
17. 최주현, 박현주, 박병준, 박경훈, 김찬섭. 시설 재배지 토양 잔류농약 경감을 위한 들깨잎 종자코팅제 선발. 한국농약과학회 11(4), 276 - 280(2007)