

부산지역 유통 한약재의 농약잔류량 모니터링(II)

차경숙[†] · 권혁동 · 윤종배 · 옥연주 · 황인영 · 박미정
농산물검사소(반여)

Monitoring of Pesticide Residues in Commercial Medicinal Herbs in Busan (II)

Cha Kyung-suk[†], Kwon Hyuk-dong, Youn Jong-bae, Ok Youn-ju, Kim Hyun-jin, Hwang In-young and Park Mi-jung

Office of Agricultural Products Inspection(Banyeo)

Abstracts

This study was performed to investigate the amount of residual pesticide of commercial medicinal herb in Busan, 2012. 118 Pesticide chemicals were analyzed by Multi-residue analysis method in Korean Food Code. A total of 140 samples were domestic 60, imported 80 and analyzed by GC-ECD, GC-NPD and GC-MSD.

The recovery rates ranged 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. The detection rate of pesticide residues in domestic and imported medicinal herb was 6.7% and 0.0%, respectively. Chlorpyrifos 0.1 mg/kg (*Cornus officinalis*), cypermethrin 0.3 mg/kg (*Lycium chinense*), fenitrothion 0.1 mg/kg (*Gardenia jasminoides*) and total endosulfan 0.1 mg/kg (*Alisma canaliculatum*) were detected and lower than maximum residue limit (MRL) by Korean Food and Drug Administration (KFDA).

Key words : Medicinal herb, Pesticide residues, Monitoring

서 론

소득수준, 사회구조, 생활양식 및 식습관 등의 변화와 함께 질병의 형태 및 종류, 보건의료 수준, 요구도 및 이용 형태도 다양하게 변화하고 있다. 특히 과거보다 수명이 연장되면서 개인의 질병예방 및 건강유지를 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 그러나 개인의 식생활, 운동 등의 생활양식, 수송수단의 발달, 오염물질의 증가와 같은 환경 변화 등이 복합적으로 작용하여 만성퇴행성 질환이 증가하고 있으며, 이는 인간의 삶의 질 향상에 중요한 영향을 미치고 있다. 이러한 질병의 치료 및 예방을 위하여 서양의학뿐만 아니라 동양의학에 대한 관심이 증대되면서

한약재에 대한 수요도 크게 증가하고 있는 실정이다. 과거 한약재는 질병치료 및 기력증진의 차원에서 우리나라를 비롯한 전 세계에서 민간요법으로 이용되어 왔으며, 현재 세계 인구의 70~80%가 한약재나 그 제품을 이용하고 있는 것으로 알려져 있다¹⁾. 우리나라의 경우 최근에 소득이 증가하고 삶의 질이 향상되면서 질병치료 및 기력증진 목적으로 일부 부자들의 전유물이다 시피 했던 한약재가 식품의 기호성과 저장성 향상을 위한 재료로 사용되기도 하고, 일부는 특정 유효성분을 추출하여 건강증진을 위한 재료로 이용되고 있다. 따라서 한약재는 탕, 환 및 엑기스 등 한방의학에서의 사용, 건강기능식품, 기호음료, 차, 술, 천연 조미료 및 약선 요리 등 식품의 원료로

[†] Corresponding author, E-mail : cks0777@korea.kr

Tel : +82-51-666-6855, Fax : +82-51-666-6857

광범위하게 사용되고 있다^{2~4)}. 이에 따른 한약재의 사용량 증가와 원활한 공급을 위하여 과거 야생에서 채취되던 것이 생산량 확보를 위하여 국내에서 인공적으로 재배되기도 하고, 수입되어 판매되기도 하는데 재배과정이나 유통과정에서 발생하는 병충해를 방제하기 위해 농약이 사용되고 있다⁵⁾. 이에 따라 국내외의 많은 연구자들이 최종 생산되어 유통되고 있는 한약재의 잔류농약에 대한 모니터링 및 농약검출방법에 관하여 연구를 수행하고 있다^{6~9)}.

농약은 설치류, 곤충, 곰팡이, 유해균, 잡초 등을 죽이거나 제거하기 위하여 사용되는 것으로¹⁰⁾ 효율적으로 사용할 경우 농작물을 유해한 병충해로부터 보호하고, 노동력을 절감할 수 있으며, 수확기를 조절하여 생산성을 높일 수 있다. 뿐만 아니라 저장 및 유통기간을 연장시켜 수확 후의 부패나 변질을 방지할 수 있다. 그러나 농약의 오남용으로 인하여 한약재에 과다 잔류하게 되면 독성으로 인체에 심각한 피해를 줄 수 있다. 특히 WTO 체제하에서 무역 자유화로 안전성이 검증되지 않은 한약재가 무분별하게 수입되고 있다. 따라서 국민이 한약재를 안전하게 이용하고, 건강에 위해를 끼치지 않도록 한약재의 잔류농약에 대한 모니터링은 지속적으로 이루어져야 한다. 현재 잔류농약은 농약의 안전사용기준(농촌진흥청 고시 2010-26)¹¹⁾과 농약잔류허용기준(식품공전)¹²⁾이 설정되어 있다. 그러나 국산 한약재는 생산단계에서는 농림수산식품부에서, 생산된 후 유통과정에서는 보건복지부에서 관리하고 있고⁹⁾, 수입한약재는 수입의약품 등 관리규정(식품의약품안전청 고시 제 2011-66호)¹³⁾에 규제하는 등 제도가 다원화되어 있어 관리에 어려움이 있다. 식품공전에 한약재는 생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험방법(식품의약품안전청 고시 제 2011-42호)¹²⁾에 농약 58종에 대한 시험방법이 수록되어 있으며, 개별기준이 설정된 한약재 43품목과 농산물의 농약잔류허용기준을 따르게 되어 있는 한약재 29품목의 기준이 설정되어 있다. 그리고 기타 생약 및 생약 추출물은 DDT, BHC, aldrin, dieldrin 등 5종의 유기염소계 농약에 관한 기준이 설정되어 있다. 만약 기준이 설정되어 있지 않은 농약이 검출되었을 때에는 유럽약전(European Pharmacopoeia)의 잔류농약의 기준을 따르거나 농약의 일일 섭취허용량, 평균 체중, 일일 복용량을 고려하여 기준을 산출하고 적부 판정을 내려야 한다.

한편 잔류농약 검사는 GC(gas chromatography)를 이용하여 41종의 농약을 분석할 수 있는 다성분 분석법(multi-residue analysis method)을 주로 이용하고 있

다. 다성분 분석법은 물리화학적으로 유사한 대상 농약을 그룹화하여 분석할 수 있으며, 대상 성분의 범위가 광범위하여 추가적인 농약 항목을 분석하는데 적용할 수 있다¹⁴⁾. 본 연구에서는 생약 등의 잔류오염물질 기준 및 방법의 다성분 분석법을 이용하여 GC로 분석할 수 있는 41종의 농약과 함께 추가로 77종의 농약들을 대상으로 회수율 및 검출한계를 조사하였다. 그리고 그중에서 다성분 분석법이 가능한 농약 113종을 선정하여 잔류농약을 조사하였다. 이어서 2012년 1월부터 12월까지 부산지역에서 유통되고 있는 국내산 60건, 수입산 80건 등 총 77품목 140건의 한약재들에 대하여 113종의 잔류농약 수준을 조사 및 평가하고 한약재의 안전한 관리를 위한 지침을 마련하고자 한다. 더불어 한약재 중에서 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 농약에 대해서는 잔류안전기준을 마련할 수 있는 근거를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 한약재는 2012년 1월부터 12월까지 부산에서 유통되는 한약재 77품목 140건을 무작위로 수집하여 118종의 잔류농약을 분석하였으며, 그 대상 한약재는 Table 1과 같다.

시약 및 분석기기

본 실험에 사용된 118종의 농약표준품은 Dr. Ehrenstofer GmbH (Germany), AccuStandard (USA) 및 Wako (Japan) 등의 제품을 사용하였다. 분석 대상 농약은 해당 검출기 및 농약들 사이의 머무름 시간을 고려하여 8개 그룹으로 나누어 분석하였으며 각 그룹의 대상 농약은 Table 2에, 농약 표준품들의 chromatogram들은 Fig. 1 및 2에 나타내었다. 추출 및 정제 용매는 잔류농약용 acetone, n-hexane 및 dichloromethane (Merck Co., USA)를 사용하였고, GC분석을 위한 시료의 정제과정에서는 florisil cartridge (Waters Co., USA)를 사용하였다.

Table 1. The list of circulated medicinal herbs used in this study

| Korean name | Medicinal herb | Domestic | Imported |
|-------------|----------------------------------|----------|----------|
| 갈근 | <i>Pueraria lobata</i> | 5 | |
| 감초 | <i>Glycyrrhiza uralensis</i> | | 5 |
| 강활 | <i>Ostericum koreanum</i> | | 1 |
| 강황 | <i>Curcuma aromatica</i> | | 1 |
| 건강 | <i>Zingiber officinale</i> | 2 | |
| 견우자 | <i>Pharbitis nil</i> | | 1 |
| 계지 | <i>Cinnamomum loureirii</i> | | 2 |
| 팔루근 | <i>Trichosanthes kirilowii</i> | 1 | |
| 광곽향 | <i>Pogostemon cablin</i> | | 1 |
| 구기자 | <i>Lycium chinense</i> | 2 | 1 |
| 국화 | <i>Chrysanthemum morifolium</i> | | 1 |
| 길경 | <i>Platycodon grandiflorum</i> | 3 | 1 |
| 금은화 | <i>Lanigera japonica</i> | | 2 |
| 단삼 | <i>Salvia miltiorrhiza</i> | | 1 |
| 당귀 | <i>Angelica gigas</i> | 2 | |
| 대황 | <i>Rheum palmatum</i> | | 1 |
| 도인 | <i>Prunus persica</i> | | 1 |
| 독활 | <i>Aralia continentalis</i> | 2 | |
| 두충염자 | <i>Eucommia ulmoides</i> | 1 | |
| 맥문동 | <i>Liriope platyphylla</i> | 3 | |
| 목단피 | <i>Paeonia suffruticosa</i> | | 1 |
| 목통 | <i>Akebia quinata</i> | 1 | |
| 몰약 | <i>Commiphora myrrha</i> | | 1 |
| 박하 | <i>Mentha arvensis</i> | 2 | |
| 반하 | <i>Pinellia ternata</i> | | 1 |
| 방기 | <i>Sinomenium acatum</i> | | 1 |
| 백출 | <i>Atractylodes macrocephala</i> | 3 | |
| 복령 | <i>Poria cocos</i> | | 4 |
| 복분자 | <i>Rubus coreanus</i> | | 1 |
| 사인 | <i>Amomum villosum</i> | | 1 |
| 산사 | <i>Crataegus pinnatifida</i> | | 1 |
| 산수유 | <i>Cornus officinalis</i> | 4 | |
| 산약 | <i>Dioscorea japonica</i> | 2 | |

Table 1. Continued

| Korean name | Medicinal herb | Domestic | Imported |
|-------------|-----------------------------------|----------|----------|
| 산조인 | <i>Zizyphus jujuba</i> | | 4 |
| 산초 | <i>Zanthoxylum piperitum</i> | | 1 |
| 상백피 | <i>Morus alba</i> | | 2 |
| 석창포 | <i>Acorus gramineus</i> | 1 | 1 |
| 소목 | <i>Caesalpinia sappan</i> | | 1 |
| 시호 | <i>Bupleurum falcatum</i> | | 1 |
| 신곡 | <i>aspergillus oryzae</i> | 1 | 1 |
| 신이 | <i>Magnolia denudata</i> | | 1 |
| 연자육 | <i>Nelumbo nucitera</i> | | 1 |
| 오가피 | <i>Acanthopanax sessiliflorum</i> | | 1 |
| 오매 | <i>Prunus mume</i> | | 1 |
| 오미자 | <i>Schisandra chnenisis</i> | 1 | 1 |
| 오약 | <i>Lindera aggregata</i> | | 1 |
| 용안육 | <i>Dimocarpus longan</i> | | 3 |
| 우슬 | <i>Achyranthes japonica</i> | 1 | 1 |
| 원지 | <i>Polygala tenuifolia</i> | | 2 |
| 육계 | <i>Cinnamomun loureirii</i> | 1 | 1 |
| 익지 | <i>Aipinia oyphylla</i> | | 1 |
| 인동 | <i>Lonicera japonica</i> | | 1 |
| 의이인 | <i>Coix lachrymajobi</i> | 1 | |
| 작약 | <i>Paeonia lactiflora</i> | 2 | |
| 전호 | <i>Anthriscus sylvestris</i> | | 1 |
| 절패모 | <i>Fritillaria thunbergii</i> | | 1 |
| 지각 | <i>Citrus aurantium</i> | | 3 |
| 지모 | <i>Anemarrhena asphodeloides</i> | | 2 |
| 지실 | <i>Citrus aurantium</i> | | 1 |
| 지황 | <i>Rehmannia glutinosa</i> | 1 | |
| 진피 | <i>Citrus umshiu</i> | 1 | |
| 질려자 | <i>Tribulus terreerfris</i> | | 1 |
| 차전자 | <i>Plantago asiatica</i> | 1 | 1 |
| 창출 | <i>Atractylodes japonica</i> | | 1 |
| 천궁 | <i>Cnidium officinale</i> | 4 | |
| 천마 | <i>Gastrodia elata</i> | | 2 |

Table 1. Continued

| Korean name | Medicinal herb | Domestic | Imported |
|-------------|---------------------------------|----------|----------|
| 치자 | <i>Gardenia jasminoides</i> | 2 | |
| 택사 | <i>Alisma canaliculatum</i> | 2 | |
| 하수오 | <i>Pleuropterus multflorus</i> | | 1 |
| 행인 | <i>Prunus armeniaca</i> | | 2 |
| 향부자 | <i>Cyperus rofundus</i> | 2 | |
| 현삼 | <i>Scrophularia buergeriana</i> | | 1 |
| 현호색 | <i>Corydalis remota</i> | 1 | 1 |
| 형개 | <i>Schizonepeta fenuifolia</i> | | 1 |
| 홍화 | <i>Carthamus tinctorius</i> | | 2 |
| 황기 | <i>Astragalus membranaceus</i> | 5 | |
| 후박 | <i>Magnolus thunbergii</i> | | 3 |
| Total | | 60 | 80 |

Table 2. Selected pesticides list for this study

| Groups | Pesticides |
|-----------------|--|
| 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, Zoximide, 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, Isafenphos, Prothiofos, Fenoxycarb, Anilofos |

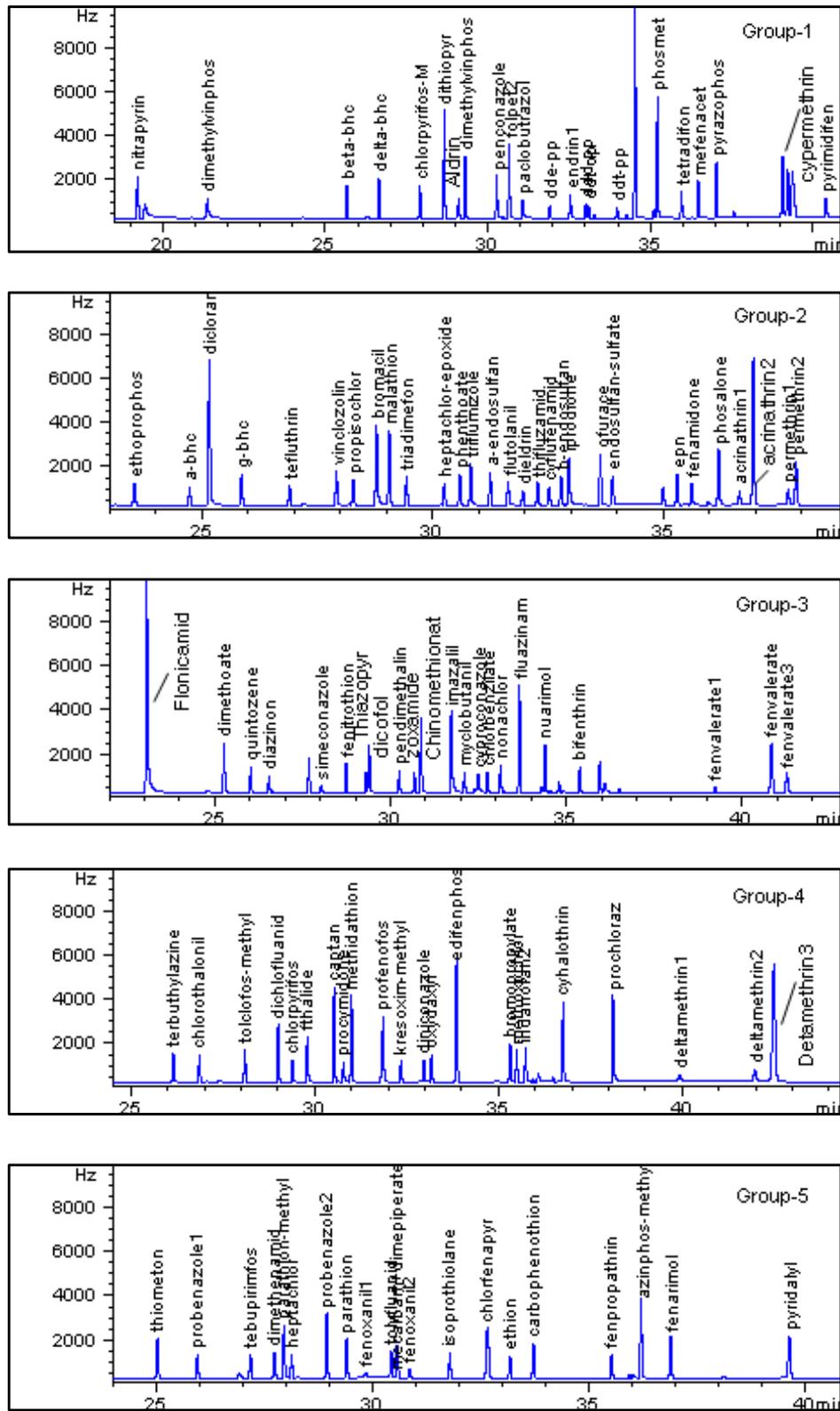


Fig. 1. Chromatogram of pesticide standard mixture (group 1~5) by GC/ECD.

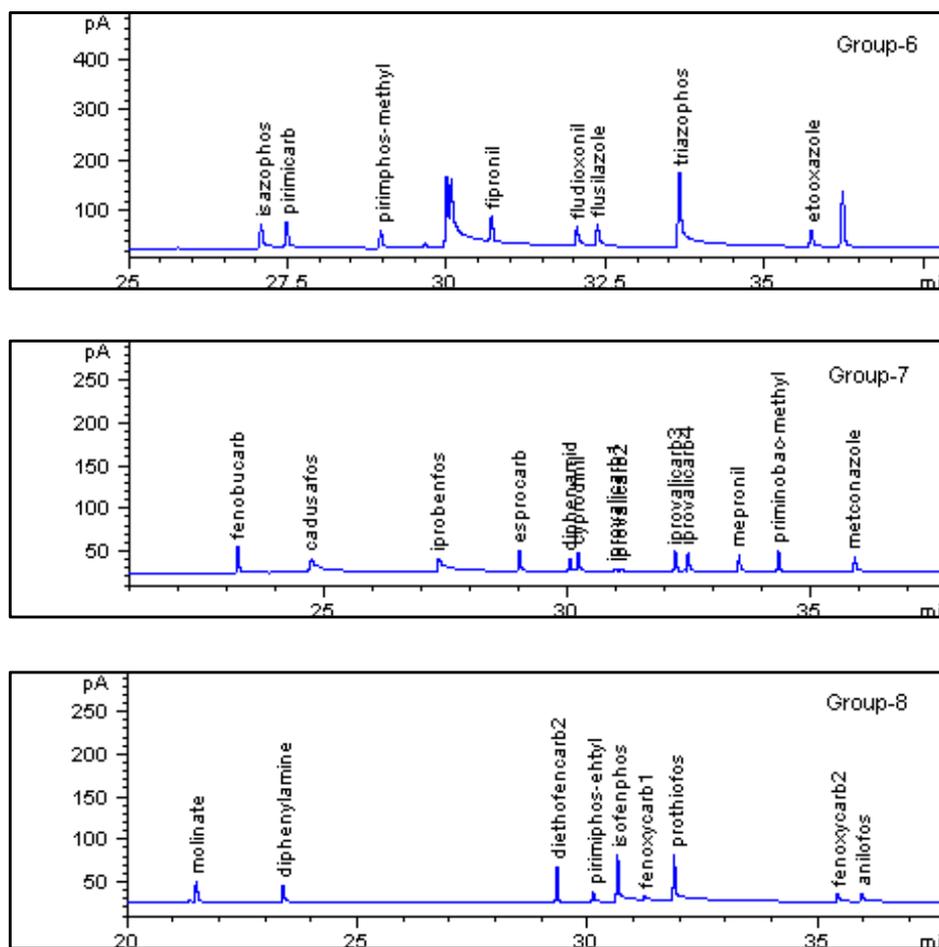


Fig. 2. Chromatogram of pesticide standard mixture (group 6~8) by GC/NPD.

분석조건

본 연구에 사용된 GC/ECD (GC/electron capture detector), GC/NPD (GC/nitrogen phosphorous

detector), GC/MSD (GC/mass spectrometry detector)의 분석조건은 Table 3과 같다. GC의 검출기는 농약 표준품의 이화학적 특성을 고려하여 ECD와 NPD를

Table 3. Analytical conditions GC/ECD, GC/NPD and GC/MSD for the analysis of residual pesticides

| | GC/ECD | GC/NPD | GC/MSD |
|-----------------------|---|------------------------------|---------------------------------|
| Instruments | Agilent 6890N | Agilent 6890N | Agilent 6890N GC/5973i |
| Column | HP-5 (30m×0.25mm×0.25μm) | DB-17 (30m×0.25mm×0.25μm) | HP-5MS (30m × 0.25mm×0.25μm) |
| Gas flow | 1.0 mL/min (N ₂) | 1.0 mL/min (N ₂) | 1.0 mL/min (He) |
| Injection temperature | 260℃ | 260℃ | 250℃ |
| Detector temperature | 325℃ | 280℃ | 230℃ |
| Split ratio | 30:1 | Splitless | Splitless |
| Oven temperature | 80℃(2min hold) → 5℃/min → 120℃(5min hold) → 7℃/min → 250℃(0min hold) → 7℃/min → 280℃(10min hold) post run: 290℃ (5min hold) | | |

선정하였으며, 각각의 검출기에 대하여 극성이 다른 두 가지의 column (DB-17, HP-5)을 사용하여 교차 분석하였다. GC/ECD와 GC/NPD에서 검출된 농약성분은 GC/MSD를 통하여 성분을 확인하였다.

실험방법

시료 약 500g을 잘 분쇄하여 약 5g을 취하여 물 40mL을 넣고 4시간 방치 후 생약 등의 잔류농약 시험방법을 사용하여 Fig. 3과 같은 과정으로 전처리하여 얻은 시험용액을 GC/ECD 및 GC-NPD로 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. 3에 따라 3회 반복 분석하여 회수율을 측정하였다.

분석법의 검출한계 측정

118종의 농약 표준용액을 농도별로 제조하여 시료에 첨가하고 Fig. 3에 따라 전처리 과정을 거쳐 시료를 기기 분석한 후 첨가된 농약들의 농도와 peak의 면적을 기준으로 하여 표준검량선을 작성하였다. 이어서 표준검량선과 농약 표준품의 농도별 실제 신호 값들에 대한 표준편차를 구한 후 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법에 따라 아래의 식에 따라 검출한계(limit of detection: LOD)를 구하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \sigma / m$$

여기서, σ : 표준편차, m: 검량선의 기울기

결과 및 고찰

회수율

본 연구에서 사용한 다성분 분석방법의 정확성과 재현성의 척도인 정확도와 정밀도를 측정하기 위해 회수율 실험을 수행하였다. 정확도는 회수율(%)을 통해 측정하였고 정밀도는 회수율 간의 상대표준편차(%RSD)를 통해 구하여 Table 4, 5에 나타내었다. 회수율 실험은 Fig. 3에 따라 수행하면서 정제과정에서는 생약 등의 잔류오염물질

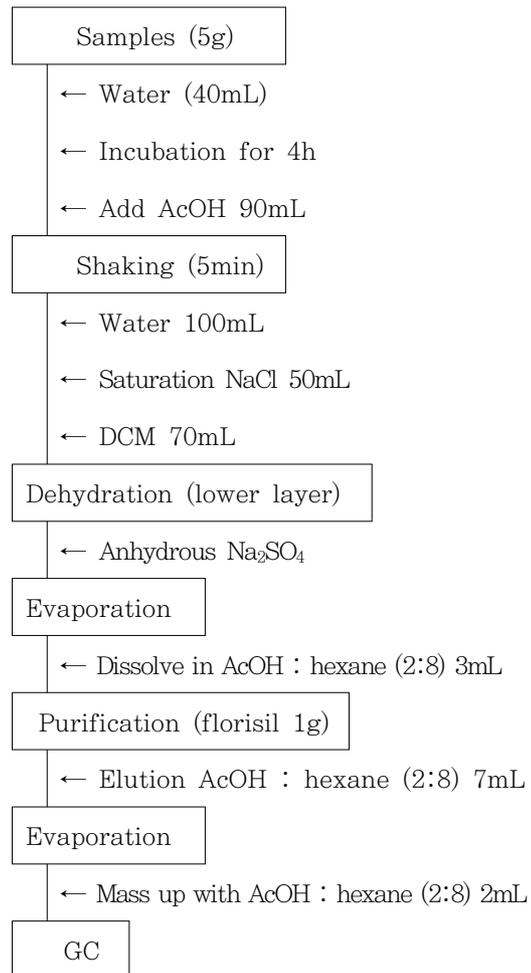


Fig. 3. Schematic diagram of GC analysis for pesticide multi-residue.

기준 및 방법에서 사용되는 용출용매인 hexane:dichloromethane:acetone (50:48.5:1.5)과 농산물에서 다종농약다성분 분석법에서 사용하고 있는 hexane:acetone (80:20)등 두 가지의 용출용매를 선정하여 회수율을 비교하였다.

그 결과 hexane: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. 그러나 hexan:acetone조합을 선택하여 회수율을 측정했을 때는 bromacil, nuarimol, cyproconazole, myclobutanil, ofurace, penconazole, simeconazole, triflumizole, paclobutrazole 등 9종은 61%~116% 범

Table 4. Recovery rate, %RSD and LOD of pesticides detected with 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 |
| | Group-2 (24) | Tetradifon | 90.80 | 5.18 |
| 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 |
| 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 |
| Thiifluzamid | | 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. continued

| 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. continued

| 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 | |

위의 양호한 회수율 결과를 보였고 prochloraz, diniconazole 등 2종은 각각 48%, 44%의 회수율을 나타내었다. 반면 captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid, folpet 등은 hexane: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 hexane:acetone (80:20) 조합을 용출용매로 선정하여 회수율 실험을 수행하였다. 그 결과 분석 농약들에 대한 회수율은 44%~134%의 범위이고 %RSD는 2.0~38.8% 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 보고하였다¹⁵⁾. 한편 본 연구에서는 captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid, folpet 등은 회수율이 10%내외로 낮은 결과를 보였는데 이들 결과는 최 등이 대두를 이용한 회수율 측정에서 captafol, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid 등의 회수율이 0~37% 범위였다고 보고한 결과와 유사한 경향임을 알 수 있었다¹⁶⁾. Captafol, folpet, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid와 같은 농약들의 저조한 회수율의 원인은 농축과정 중 농약자체의 손실이나 상기 농약의 분석을 위해 선택한 용매가 적당하지 않아 회수율이 낮을 가능성이 있다. 김 등에 의하면 몇몇 농약성분들은 농축과정 중 손실로 회수율이 낮아질 수 있고 황 등은 추출, 분배 및 정제 시 사용하는 용출용매의 조성이 회수율에 영향을 미칠 수 있다고 보고한 바 있다^{17,18)}. 또한 captafol, folpet은 GC 분석 시 주입구(inlet)의 라이너(liner)에 사용되는 glass wool의 약간의 오염으로도 회수율에 영향을 받는 것을 본 연구를 통해서 관찰할 수 있었다.

검출한계

검출한계(LOD)는 농약에 대한 분석기기의 감도를 검증하는 수치로 검출한계를 측정하기 위해 118종의 농약 표준용액을 단계별 농도로 제조하여 시료에 첨가하고 Fig. 3에 따라 실험을 수행하여 얻은 검액(test solution)을 기기분석한 후 표준검량선(standard curve)을 작성하였다. 이어서 표준검량선과 농도별 실제 신호치들에 대한 표준

편차(standard deviation, SD)를 구한 후 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법에 의해 검출한계를 구하였다(Table 4, 5). 검출한계 측정결과 ECD 측정 대상농약들은 검출한계 0.0001~0.03 mg/kg NPD 측정 농약들은 0.004~0.06 mg/kg 범위로 대부분의 ECD측정대상농약들의 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 simeconazole은 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 고려할 때 simeconazole과 마찬가지로 검출에는 영향이 없는 수준이었다.

한약재 중의 잔류농약 검출현황

본 연구는 전체 78 품목 140건 한약재를 대상으로 실험방법에 따라 잔류농약을 분석하고 잔류농약이 검출된 한약재의 허용기준 및 검출농도를 Table 6에 나타내었다. 그 결과 국내산 산수유(*Cornus officinalis*), 구기자(*Lycium chinense*), 치자(*Gardenia jasminoides*) 및 택사(*Alisma canaliculatum*)에서 각 1회 잔류농약이 검출되었다. 산수유는 chlorpyrifos, 구기자는 cypermethrin, 치자는 fenitrothion 그리고 택사는 endosulfan이 검출되었으며, 검출농도는 각각 0.1, 0.3, 0.1 및 0.1 mg/kg이었다. 그러나 허용기준을 초과하지는 않았다. 한약재의 잔류농약 검출률은 국내산은 60개 중 4개로 약 6.7%를 나타내었으나 수입산은 80개 중 검출된 것이 없었다.

한약재에서 검출된 chlorpyrifos(o,o-diethyl o-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphoro-thioate)는 농업에서 광범위하게 사용되는 유기인계 살충제로서 물에 대한 용해도가 낮고 토양에 강하게 잔류하는 성질이 있다²⁰⁾. 그리고 생물학적 분해가 어렵고 토양입자에 강하게 흡착하여 60~120일간 잔류하는 농약으로서 토양, 하천, 지하수 등의 오염을 일으킨다²¹⁾. Cypermethrin(α -cyano-3-phenoxybenzyl-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropane carboxylate)은 pyrethroid계 살충제로 우리나라에는 1980년 처음 도입되어 이용되고 있는데 지질 친화성이 강하여 곤충을 쉽게 박멸할 수 있지만 식독 및 접촉독 작용을 유발한다²²⁾. Fenitrothion(o,o-dimethyl o-4-nitro-m-tolyl

phosphorothionate)은 카바마이트계 살충제로서 포도, 밀감, 사과 등의 과일의 방제에 사용되며 토양에 잔류하는 성질이 있다²³⁾. 또한, Endosulfan (1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfide)은 유기염소계 살충제로서 우리나라는 1970년대부터 사용하기 시작하였으며²⁴⁾, 최근에는 시설재배지의 토양에 잔류함으로써 토양이나 수질을 오염시켜 사람, 가축이나 어류에 독성이 강하다²⁵⁾. 따라서 한약재에 잔류하여 인체에 위해를 끼칠 수 있는 농약의 모니터링은 국민 건강에 대단히 중요한 일이다.

국내 유통 한약재의 잔류농약 검출에 관한 연구에 의하면 Yu 등³⁾은 국산 201건, 수입 60건의 약용식물 잔류농약을 모니터링 한 결과 국산 20.9%, 수입 13.3%로 국산의 농약 검출률이 높았으며 검출빈도가 높은 농약은 cypermethrin, chlorpyrifos, cyhalothrin, fenvalerate, bifenthrin이라고 하였다. Lee 등¹⁹⁾은 구기자, 대추, 오미자 및 복분자 등 213건의 한약재 잔류농약을 분석한 결과 국내산 140건 중 62건 검출(44.3%), 수입산 73건 중 6건 검출(8.2%)되었으며 2007, 2008, 2009년에 유통된 구기자, 대추, 오미자, 복분자 등의 농약 검출률이 각각 28.7%, 29.4% 및 40.5%로 매년 증가추세라고 보고하였다. 그리고 Choi 등⁹⁾은 국산 한약재 651개와 수입 914개의 잔류농약을 검사한 결과 국산 70개, 수입 13개에서 잔류농약이 검출되어 검출률이 각각 10.8% 및 1.4%이며, 그 중 국산 13개, 수입 1개가 잔류허용기준을 초과하여 부적합율이 각각 2.0% 및 0.1%로 수입 한약재가 국산보다 검출률이 낮다고 보고한 것은 본 연구의 결과와 유사하였다. 이들 수입 한약재의 검출률 및 부적합율이 국산 한약재보다 낮은 것은 수입한약재의 경우 수입의약품 등 관리규정에 따라 잔류농약 등 위해물질검사를 수행하는 통관절차를 거치기 때문에 국내에 유통되기 전 품질관리가 이루어진 것이 원인이라는 것을 제시하였다. 이상의

결과에서 부산지역 유통한약재의 잔류농약을 모니터링 한 결과 수입 한약재의 검출율이 국산보다 낮았고, 국산 한약재도 이상의 연구자들이 보고한 것보다 검출율이 낮았다. 이것은 한약재에 대한 잔류농약 모니터링이 지속적으로 이루어져 왔고, 매스컴 발달에 따른 소비자의 의식변화 등에 따라 생산자 및 유통자의 철저한 품질관리에 영향을 받아 나타난 결과로 판단된다.

요 약

본 연구는 2012년 부산지역에서 유통되고 있는 한약재를 대상으로 식품공전의 다중다성분 분석법에 의하여 118종의 잔류농약에 대해 국산 한약재 60건, 수입 한약재 80건 총 77품목, 140건의 한약재 시료에 대해 농약 잔류량을 조사하였다.

1. 잔류농약의 회수율과 검출한계 실험결과, captafol, folpet, chlorothalonil, dimethoate, tolyfluanid를 제외한 113종 농약들의 회수율은 44~134% 범위였고, 검출한계는 simeconazole (0.1 mg/kg)을 제외한 대부분 농약이 0.001~0.06 mg/kg 수준으로 나타났다.
2. 한약재의 잔류농약 조사결과, 허용기준을 초과한 품목은 없었으며, 원산지별 잔류농약 검출률은 국산이 6.7%로 수입산(0.0%)보다 다소 높았다.
3. 한약재에서 검출된 잔류농약은 산수유 chlorpyrifos (0.1 mg/kg), 구기자 cypermethrin (0.3 mg/kg), 치자 fenitrothion (0.1 mg/kg) 및 택사 endosulfan (0.1 mg/kg)이 검출되었으나 허용기준 이하였다.
4. 한약재의 잔류농약 검출률이 높고, 검출 농약의 종류가 다양해지고 있어 지속적인 모니터링과 안전한 관리가 필요하다.

Table 6. Components Classification of pesticides detected in medicinal herbs

| Pesticides | Medicinal herb | Maximum residue limit (mg/kg) | Detected concentration (mg/kg) |
|------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Chlorpyrifos | <i>Cornus officinalis</i> (산수유) | 0.2 | 0.1 |
| Cypermethrin | <i>Lycium chinense</i> (구기자) | 5.0 | 0.3 |
| Fenitrothion | <i>Gardenia jasminoides</i> (치자) | 0.4 | 0.1 |
| Total endosulfan | <i>Alisma canaliculatum</i> (택사) | 0.2 | 0.1 |

참고문헌

1. Mahomoodally F, Mesail A, Choudhary MI, Subratty AH, Gurib-Fakim A. In vitro modulation of oxidative burst via release of reactive oxygen species from immune cells by extracts of selected tropical medicinal herbs and food plants. *Asian Pacific J. Trop. Med.* 12: pp.440~447(2012).
2. Lee SH, Kim SH, Kim YM, Kim WS, Won YJ, Chae GY, Kim OK, Park HJ, Jeong SW. Monitoring of pesticide residues in herbal medicines. *J. Environ. Sci.* 15: pp.811~817(2006).
3. Yu IS, Park SK, Choi YH, Seoung HJ, Jung HJ, Han SH, Lee YJ, Kim YH, Kim KS, Han KY, Chae YJ. Monitoring of pesticide residues in dried medicinal plants used for food materials. *Korean J. Fd. Hyg. Safety.* 27: pp.224~232(2012).
4. Lee HH, Seo SM, Oh MS, Gang IS, Park JJ, Seo KW, Ha DR, Kim ES. A survey on harmful materials of commercial medical herb in Kwangju area. *Korean J. Fd. Hyg. Safety.* 25: pp.83~90(2010).
5. Cho JH, Kim DH, Kim SH, Oh MH, Kang IH, Shim YH, Hwang WK, Myung SW, Choi BK. Monitoring research for residual pesticides as endocrine disruptor in natural medicines (I). *Korean J. Pharmacogn.* 31: pp.455~458(2000).
6. Lino CM, da Silveria MIN. Extraction and clean-up methods for the determination of organochlorine pesticide residues in medicinal plants. *J. Chromatogr. A.* 769: pp.275~283(1997).
7. Qing GUO, Xia LV, Li T, Bo-Yang YU. Simultaneous determination of 26 pesticide residues in Chinese medicinal materials using solid-phase extraction and GC-ECD method. *Chinese J. Natu. Med.* 7: pp.210~216(2009).
8. Lee SH, Kim HS, Kim YM, Kim WS, Won YJ, Chae GY, Kim OH, Park HJ, Jeong SW. Monitoring of pesticide residues in herbal medicines. *J. Environ. Sci.* 15: pp.811~817(2006).
9. Choi YH, Park SK, Kim OH, Seoung HJ, Han SH, Lee YJ, Jeong HJ, Kim YH, Cho HB, Yu IS, Han KY, Chae YJ. Pesticide residues monitoring of medicinal herbs in Seoul. *Korean J. Pesticide Sci.* 15: pp.335~349(2011).
10. Domotorova M, Matisova E. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis. *J. Chromatogr. A.* 1207: pp.1~16(2008).
11. 농촌진흥청. 농약의 안전사용기준. 농촌진흥청고시 제 2010-26호(2010).
12. 식품의약품안전청. 생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험 방법. 식품의약품안전청 고시 제 2011-42호(2011).
13. 식품의약품안전청. 식품의약품등 관리규정. 식품의약품 안전청 고시 제 2011-66호(2011).
14. 이영득. 식품 중 잔류농약 다성분 분석법 이론과 실제. 한국환경농학회 학술발표논문집. pp.86~108(2010).
15. Sin YM, Lee SH, Son YU, Jeong SW, Jeoung SW, Park HJ, Kim SH, Won YJ, Lee CH, Kim WS, Hong MK, Chae KR. Development of simultaneous analysis for the multi-residual pesticide in the ginseng extract using gas chromatography. *J. Environ. Sci.* 15: pp.85~94(2006).
16. Choi WJ, Choi GS, Lee HJ, Won YJ, Park HJ, Kim WS. Determination of simultaneous analytical method of residual pesticides by gas chromatography. *J. Environ. Sci.* 18: pp.1369~1381(2009).
17. Hwang JI, Jeon YH, Kim HY, Kim JH, Lee YJ, Park JY, Kim DH, Kim JE. Application of macroporous diatomaceous earth column for residue analysis of insecticide endosulfan in herbal medicines. *Korean J. Environ. Agric.* 30: pp.60~67(2011).
18. Kim CS, Kim JB, Im GJ, Park HJ, Lee YD. Gas chromatographic performances for simultaneous determination of multi-pesticide residue and extraction of pesticides with three partition solvents. *Korean J. Pesticide Sci.* 13: pp.133~147(2009).
19. Lee KA, Kang ST, Kim OH, Park SK, Ha KT, Choi YH, Jo HB, Choi BH. Analysis of pesticide residue in medicinal dried fruits. *Korean J. Pesticide Sci.* 14: pp.209~218(2010).
20. Racke KD. Environmental fate of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 131: pp.1~150(1993).
21. Hernandez J, Robledo NR, Velasco L, Quintero R, Pickard MA, Duhalt RV. Chlorperoxidase-mediated oxidation of organophosphorus pesticides. *Pesticide Biochem. Physiol.* 61: pp.87~94(1998).

22. Joo Y, Park CG, Lee SW, Choi BR. Cross resistance of cypermethrin-and methomyl-resistance and linkage group analysis on cypermethrin resistance in house fly. *Korean J. Appl. Entomol.* 40: pp.337~344(2001).
23. Choi H, Lee YD, Kang SC. Identification and cultural optimization of the fenitrothion-degrading microorganism, *Bacillus sphaericus* NF₀₁. *Korean J. Pesticide Sci.* 13: pp.21~27(2009).
24. Lee HM, Yoon EK, Yum YN, Hwang MS, Yang KH, Shin HS. Estimating permissible intake level for endosulfan using benchmark dose based on reproductive toxicity. *J. Toxicol. Pub. Health.* 18: pp.65~71(2002).
25. Choi JH, Park HJ, Park BJ, Park KH, Kim CS. Selection of coating materials to leafy perilla seed for reducing endosulfan residue in greenhouse soil. *Korean J. Pesticide Sci.* 11: pp.276~280(2007).