

유통 한약재 중 내분비계 장애물질로서의 잔류농약에 관한 연구(I)

조정희* · 김도훈 · 김혜수 · 오미현 · 강인호 · 심영훈 · 황완균¹ · 명승운² · 최병기³

식품의약품안전청, ¹중앙대학교 약학대학, ²한국과학기술연구원, ³동덕여자대학교 약학대학

Monitoring Research for Residual Pesticides as Endocrine Disruptors in Natural Medicines (I)

Jung Hee Cho,* Do Hoon Kim, Hye Soo Kim, Mi Hyune Oh, In Ho Kang,
Young Hun Shim, Wan Kyun Hwang,¹ Seong Wun Myung² and Byung Ki Choi³

Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704,

¹College of Pharmacy Chung-Ang University, Seoul 156-756,

²Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650,

³College of Pharmacy, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea

Abstract – Research on pesticide residues as endocrine disruptors in natural medicines was initiated by Korea Food & Drug Administration this year. We determined the presence and levels of certain pesticides in selected natural medicines. The natural medicines collected this year are Glycyrrhiza Root, Cinnamon Bark, Pueraria Root, Polygonatum Rhizome, Jujube, Schizandra Fruit, Lycium Fruit, Liriope Tuber, Eucommia Bark, Peony Root, Korean Angelica, Dioscorea Rhizome, Cnidium Rhizome, Cassia Seed, Platycodon Root, Cornus Fruit, Mentha Herb, Epimedium Herb, Bupleurum Root, and Ginger, which have no data for pesticide residues and 192 samples of them were circulated in Korea, 28 samples were circulated in China. In order to analyze many pesticides in large number of samples we used simultaneous multi-residue analysis of pesticides by GC-ECD, which was followed by GC-MSD analysis to confirm the identity of the detected pesticide in each sample.

Key words – natural medicine, pesticide, endocrine disruptor

서 론

현재 유통되는 한약재에 일부 오염물질이 함유되어 있다는 연구 보고¹⁻⁴⁾들이 있으며, 수입한약재에 대한 품질에 대하여 많은 관심을 가지고 있다. 특히 인체 내에서 내분비계 교란물질로 대두되는 물질 중에서도 농약에 대한 관심이 고조되고 있고, 농약은 약용식품 재배시 해충 등의 제거목적으로 살포되어 한약재에 잔류 가능성이 많다.

실제로 제2차 세계대전 이후 BHC, DDT, parathion 등의 살충제 사용으로 인체건강에 대한 피해사례,

중독사고, 환경내 잔류성 등과 같은 피해가 보고되기 시작하였다.⁵⁻⁹⁾ 우리나라에서도 1950년대 후반에 살충제로 유기염소제를 사용한 적이 있고,¹⁰⁾ 1970년대에 생산 및 판매가 중지되었음에도 불구하고 아직도 토양에 잔류되고 있는 것으로 추정되며, 또한 중국도 우리나라와 유사한 실정에 있다. 현재 식품 등에는 약 200여종 농약에 대한 잔류허용기준이 있고,¹¹⁾ 한약재 중에는 Table I과 같이 BHC, DDT, aldrin, endrin 및 dieldrin만이 설정되어 있어,¹²⁾ 한약재 중에 잔류농약에 대한 연구는 극히 미비한 상태이며, 더 나아가서는 내분비계장애물질에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구는 한약재 중에서 내분비계 장애물질로 알려져 있는 유기염소제 농약 lindane 등 10

*교신저자 : Fax : 02-385-0297

Table I. Maximum residue limits (mg/kg) in natural medicines

| Pesticides | Maximum Residue Limits (mg/kg) |
|--|--------------------------------|
| BHC (α, β, γ and δ -BHC) | 0.2 |
| DDT (DDD and DDE) | 0.1 |
| Aldrin | |
| Dieldrin | 0.01 |
| Endrin | |

중에 대하여 분석방법을 설정하고, 이들 농약들에 대한 잔류량을 측정하여 내분비계장애물질 허용기준 설정에 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

실험 재료 - 본 실험에 사용된 감초, 계피, 갈근, 황정, 대추, 오미자, 구기자, 맥문동, 두충, 백작약, 당귀, 산약, 천궁, 결명자, 길경, 산수유, 박하, 음양곽, 시호, 건강 등 20종의 생약은 금산, 전주, 대구, 부산, 서울, 광주, 중국(성도, 북경)의 생약시장에서 현지에서 유통되는 한약재를 직접 구입하여 사용하였다.

시약 - 농약 표준품: lindane (AccuStandard 社), malathion (Chem Service 社), parathion (Chem Service 社), endosulfan sulfate (AccuStandard 社), endosulfan I (AccuStandard 社), endosulfan II (AccuStandard 社), dieldrin (AccuStandard 社), methoxychlor (AccuStandard 社), kelthane (AccuStandard 社), kepone (AccuStandard 社), α -chlordane (AccuStandard 社), γ -chlordane (AccuStandard 社), DDD (AccuStandard 社), DDE (AccuStandard 社), DDT (AccuStandard 社).

유기용매: Acetone (Fisher 社), *n*-hexane (Wako Pure Chemical 社), dichlormethane (Wako Pure Chemical 社).

사용기기 - Cyclone Sample Mill (Foss Tecator 社, Sweden), Sealed Homogenizer (Omni International, Inc., U.S.A.), Gas Chromatograph (Hewlett-Packard 社, USA), GC-MSD (Hewlett-Packard 社, USA).

실험방법

가. 표준원액 및 표준용액의 조제

각각의 표준품을 메탄올에 녹여 100~200 ppm 농도의 표준원액을 만들고 이 표준원액을 희석하여 0.1~10 ppm의 표준용액을 만들어 사용하였다.

나. 시료전처리 및 정제

식품의약품안전청의 식품공전,¹¹⁾ 식품의약품안전청의 Multiresidue method, 식품의약품안전청 고시 제 1999-5호 생약의 잔류농약허용기준 및 시험방법,¹²⁾ J. of A.O.A.C.,¹³⁾ 함¹⁴⁾ 및 윤¹⁵⁾의 방법 등을 참조하여 아래와 같이 분석하였다.

실험재료 약 20 g을 취하여 아세톤 80 mL를 넣어 homogenizer로 3분간 균질화한 후 여과하여 분액여두에 옮긴다. 여기에 증류수 20 mL를 넣고, 핵산:디칼로로메탄(1:1) 혼합액 100 mL를 넣어 30분간 진탕추출한다. 유기용매층을 취하여 탈수여과하고 농축한다. 여기에 20%아세톤/헥산 2 mL를 넣어 녹인 후 Florisil cartridge를 이용하여 정제한 후 검액으로 사용하였다.

다. GC-ECD 및 GC-MSD의 분석조건

본 연구에 사용된 GC-ECD 및 GC-MSD의 조건은 Table II에 나타내었으며, 표준용액의 chromatogram은 Fig. 1과 같으며 HP-5MS 및 HP-1 2종류의

Table II. Analytical conditions of GC/ECD and GC/MSD

| Model | HP 6890 | |
|-------------|--|--|
| Column | HP-5MS (30 m×0.25 mm I.D., ×0.25 μ m) | HP-1 (60 m×0.25 mm I.D., ×0.25 μ m) |
| Carrier gas | N ₂ 1.0 ml/min, constant flow | N ₂ 1.0 ml/min, constant flow |
| Injector | Autosampler at 260°C Split mode (20:1) | Autosampler at 260°C Split mode (20:1) |
| Detector | ECD at 300°C | ECD at 300°C |
| Oven Temp. | 180°C/2 min 2°C/min, 210°C/1 min 10°C/min, 280°C/5 min | 180°C/2 min 10°C/min, 210°C/1 min 3°C/min, 280°C/5 min |
| | 2 μ l | 2 μ l |

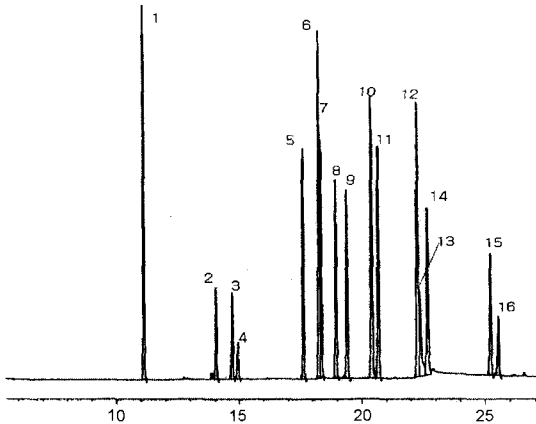


Fig. 1. Gas chromatogram of pesticide standard mixture 1. lindane, 2. malathion, 3. parathion, 4. kelthane ①, 5. γ -chlordane, 6. endosulfan I, 7. α -chlordane, 8. DDE, 9. dieldrin, 10. endosulfan II, 11. DDD, 12. endosulfan sulfate, 13. kepone, 14. DDT, 15. methoxychlor, 16. kelthane ②.

칼럼을 사용하여 GC-ECD로 분석하였다.

결과 및 고찰

감초, 계피, 갈근 등 20종의 국내 유통생약 중 lindane, malathion, parathion, endosulfan sulfate, endosulfan I, endosulfan II, dieldrin, methoxychlor, kelthane, kepone, α -chlordane, γ -chlordane, DDD, DDE, DDT의 잔류 측정결과는 국내 유통품 중 백작약, 시호, 대추, 결명자, 두충, 황정, 음양곽에서는 농약이 검출되지 않았으며, 갈근, 맥문동, 건강, 오미자, 천궁, 박하의 각각 3건의 시료에서 검출이 되었으며, 감초, 길경, 산수유, 계피, 산약에서 각각 2건의 시료에서 당귀, 구기자는 1건의 시료에서 농약이 검출되었다. 시험된 10종의 농약들 중에서는 DDT(DDE, DDD포함)의 경우 모두 7건이 검출되었으며 malathion, methoxychlor의 경우 각각 5건이 검출되었으며 endosulfan(endosulfan sulfate, endosulfan I, endosulfan II), kelthane, chlordane(α -chlordane, β -chlordane)은 각각 3건이 검출되었고, parathion의 경우 2건, lindane, kepone의 경우 각각 1건이 검출되었지만, 현재 생약 중 잔류농약이 설정되어 있는 lindane, DDD, DDE, DDT 및 dieldrin은 검출된 시료 중에는 기준을 초과하는 경우는 없었다.

DDT의 경우 모두 7건이 검출되었는데 길경에서 2

건, 건강, 오미자, 산수유, 천궁, 박하에서 각 1건이 검출되었으나 기준을 초과하는 경우는 없었으며, malathion의 경우 감초, 갈근, 맥문동, 오미자, 산약에서 각각 1건이 검출되었으며 식품 중에는 0.5~2.0 ppm으로 설정되어 있다. methoxychlor의 경우 감초, 당귀, 건강, 산수유, 박하에서 각각 1건이 검출되었으며 식품중 잔류기준은 1.0~14.0 ppm으로 설정되어 있다. endosulfan은 갈근, 천궁, 박하에서 각각 1건이 검출되었으며 식품중 잔류기준은 0.1~2.0 ppm으로 설정되어 있다. kelthane의 경우 계피 2건, 구기자 1건이 검출되었으며, 식품중 잔류기준은 0.1~5.0 ppm으로 설정되어 있다. chlordane의 경우 맥문동, 오미자, 천궁에서 각각 1건이 검출되었으며 식품중 잔류기준은 chlordane으로 0.02 ppm으로 설정되어 있다. parathion의 경우 갈근, 건강에서 각 1건이 검출되었으며, 식품중 잔류기준은 0.05~0.3 ppm이다. lindane의 경우 맥문동에서 1건이 검출되었지만 현재 생약 중 잔류농약허용기준에 적합하였다. kepone의 경우 산약에서 1건이 검출되었으나 우리나라 식품공전 및 생약 중 잔류농약 허용기준에는 기준이 설정되어 있지 않다.

현재 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 한약재에 대한 농약잔류량 조사 결과는 향후 한약재에 허용기준을 설정할 때 기초자료로서 그 활용도가 높으며, 본 연구에서 검출된 양은 미량이었다.

결론

본 연구는 현재 국내 유통중인 한약재 중 내분비계 장애물질인 농약의 잔류실태를 파악하기 위하여 감초, 계피, 갈근, 황정, 대추, 오미자, 구기자, 맥문동, 두충, 백작약, 당귀, 산약, 천궁, 결명자, 길경, 산수유, 박하, 음양곽, 시호, 건강 등 20종을 대구 등 전국 6개 지역 유통품과 중국 성도 및 북경 현지에서 출장, 구입하여 총 222건의 시료를 수집하여 lindane, malathion, parathion, endosulfan(endosulfan sulfate, endosulfan I, endosulfan II), dieldrin, methoxychlor, kelthane, kepone, chlordane(α -chlordane, γ -chlordane), DDT(DDD, DDE, DDT)의 10종 농약을 GC-ECD, GC-MSD를 사용하여 분석하였다. 이 중 lindane, dieldrin, DDT(DDD, DDE, DDT)는 현재 한약재 중 잔류허용기준에 설정되어 있다. 총 222건의 시료 중 백작약, 시호, 대추, 결명자, 두충, 황정, 음양곽에서는 농약이 검출되지 않았고, 나머지 시료에

서는 각각 1~3건이 검출되었으며 각 잔류농약의 평균 잔류량은 0.002~0.050 ppm이었다. 이중 DDT가 7건 검출되어 가장 많은 검출빈도를 나타내었으며 평균 잔류량은 0.006 ppm이었다.

본 연구의 대상농약 10종 중 9종이 검출되었으며, 검출된 농약은 미량으로 현재 우리나라의 한약재중 잔류농약의 기준에 설정되어 있는 경우 기준을 초과한 경우는 없었고, 根류에서 14건, 열매류에서 6건, 根莖류에서 5건, 葉류에서 3건, 皮류에서 2건이 각각 검출됨을 알 수 있었다.

현재 우리나라 한약재 중의 잔류농약은 BHC($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -BHC), DDT(DDD, DDE, DDT), endrin, dieldrin, aldrin 만이 허용기준이 설정되어 있으며, 설정되어 있지 않은 농약에 대한 잔류량 조사결과는 우리나라 식품공전의 농약잔류허용기준에 비교하여 볼 때 검출된 양은 미량이었으며, 향후 한약재의 농약잔류 허용기준을 설정할 때 기초 자료로서 그 활용도가 높을 것으로 기대된다.

인용문헌

- 김양숙 외 7인 (1996) 생약 및 생약엑스제 중의 잔류농약 측정. 서울특별시보건환경연구원보 32: 83-89.
- 류희엽 외 5인 (1994) 생약 중 유기염소계 및 유기인계 잔류농약분석, 전라북도보건환경연구원보 6: 31-48.
- 이제만 외 3인 (1996) 생약 중 잔류 농약에 관한 조사 연구. 인천광역시보건환경연구원보 6: 43-55.
- 강순배 외 4인 (1993) 제주도산 감귤피의 농약잔류량 조사. 제주도보건환경연구원보 4: 57-65.
- 박성수 (1998) GC/MS를 이용한 뇨의 유해화학물질 및 유기인계화합물의 대사물에 관한 연구. 건국대학교대학원 박사학위논문.
- Rogan, W. J., Gladen, B. C., McKinney, J. D., Carreras, N., Hardy, P., Thullen, J., Tangelstad, J. and Tully, M. (1986) Polychlorinated biphenyls (PCBs) and dichlorodiphenyl dichloroethene (DDE) in human milk: effects of maternal factors and previous lactation. *Am. J. Public Health* 76(2): 172-177.
- Schechter, A. and Li, L. (1997) Dioxins, dibenzofurans, dioxin-like PCBs, and DDE in U.S. Fast Food, 1995. *Chemosphere* 34(5-7): 1449-1457.
- Stevens, M. F., Ebell, G. F. and Psaila-Savona, P. (1993) Organochlorine pesticides in Western Australian nursing mothers. *Med. J. Aust.* 158(4): 238-241.
- Kutz, F. W., Wood, P. H. and Bottimore, D. P. (1991) Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 120: 1-82.
- 양환승, 이두행, 이승찬 (1993) 신농약, 2판. 향문사.
- 식품의약품안전청 (1999) 식품공전. 문영사.
- 식품의약품안전청 (1998) 의약품 등 기준 및 시험방법 제2개정. (주) 약업신문 출판국.
- Harry M. Pylypiw, Jr. (1993) Rapid gas chromatographic method for the multiresidue screening of fruits and vegetables for organochlorine and organophosphate pesticide. *J. of A.O.A.C.* 76(6): 1396-1373.
- 함일권 (1999) 기체크로마토그래피법에 의한 일부 다류원료의 다성분 잔류농약 동시분석법에 의한 연구. 고려대학교 자연자원대학원 석사학위논문.
- 윤혜란 (1994) 생약 중 잔류농약의 분석법. 서울대학교 대학원 박사학위논문.

(2000년 11월 3일 접수)