

GC/ECD와 NPD를 이용한 건강기능식품 주요 원료 중 다성분 잔류농약 분석

박선영 · 오상석*

이화여자대학교 식품영양학과

Analysis of Multiple Pesticide Residues in Raw Materials Used in Dietary Supplements by GC/ECD and NPD

Sun-Young Park and Sangsuk Oh*

Department of Food and Nutritional Sciences, Ewha Womans University

Analyses of residual pesticides in raw materials used for dietary supplements were performed using multi-ingredients simultaneous analysis method. Pesticides such as BHC, chlorpyrifos, and quintozene were detected in 12 domestic and 7 imported samples, suggesting need for monitoring pesticides in domestic and imported raw materials and establishing residual limit of each pesticide.

Key words: dietary supplements, pesticide, food raw material, GC-ECD, GC-NPD

서 론

현대의 식생활은 양적 풍요로움과 불규칙한 식생활 등으로 인한 압, 고혈압, 당뇨병, 비만 등 성인병의 발병률이 크게 증가함에 따라 각종 성인병 예방과 건강유지를 목적으로 건강지향적인 식품 소비성향이 두드러지고 있다. 그러나 이와 더불어 기능성이 없거나 과학적으로 검증되지도 아니한 제품의 경우 소비자를 현혹시켜 일시적 충동구매를 하게 함으로써 경제적 손해를 물론 부작용으로 인한 피해를 끼치는 사례가 발생하고 있다(2). 2002년 식품의약품안전청에서의 건강기능 식품의 위해성분 모니터링을 위한 용역 연구 사업에 따르면, 식이 섭취의 경우 구토증세, 키토산은 피부발진, 가시오가피는 설사 등의 부작용 증상을 보고하였다(3). 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방안으로 최근 세계 각국은 물론 우리나라에서도 시대변화에 따른 실정에 맞게 관리하기 위하여 “건강기능식품에 관한 법률”을 제정하였지만 식품원료에 대한 부작용의 발생원인과 성분을 규명할 수 있는 체계는 아직 미흡한 실정이다. 식품안전을 바탕으로 기능성을 강조하는 건강기능식품법률이 제정되는 시점에서 소비자 피해가 발생하고 있어 건강기능식품 원료에 대한 다각적 검토가 필요한 실정이지만, 건강기능식품 원료의 잔류농약의 안전성 검토를 위한 기준 규격이 한정된 품목에 한해서만 설정되어 있다.

따라서 본 연구에서는 건강기능식품원료에 대하여 잔류농약

의 안전성에 대한 기준·규격의 기초자료와 식품원료로서 기준·규격이 설정되어 있지 않은 원료에 대한 검토 자료로 잔류농약을 분석하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

시료는 인삼, 홍삼, 알로에, 가시오가피, 쑥, 황기 등 총 16종 139품목이며(Table 1), 경동약령시장(서울)과 이마트(부천), 인터넷 판매를 통해 2004년 2월부터 3월 사이에 구입하였다. 시료 중 함수시료인 수삼은 4±2°C 냉장 보관하여 사용하였으며, 그 외 건조시료는 포장상태에서 20±4°C의 실온에 보관하여 사용 시 분쇄기로 분쇄하여 분석하였다.

분석대상 농약

조사대상으로 선정된 농약은 총 36종으로 GC-ECD와 GC-NPD로 분석 가능한 농약을 고려하여 생약의 잔류농약 허용기준이 설정되어 있는 유기염소계(Table 2)와 내분비계 장애물질 농약으로 추정되는 dieldrin, endosulfan-sulfate, heptachlor, malathion, methoxychlor, 그리고 검출빈도가 높은 농약을 근거로 하여 선정하였다.

시약 및 기구

농약의 표준품 36종은 Dr. Ehrenstorfer(99% purity, Germany)에서 구입하여 사용 하였고, 추출용매인 아세톤 및 헥산(Wako pure Chemical Industries, Ltd., Japan)은 잔류 농약용을 사용하였다. 또한 염화나트륨(Duksan pure chemical Co., Ltd., Korea) 및 무수황산나트륨(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)은 특급시

*Corresponding author: Sangsuk Oh, Department of Food and Nutritional Sciences, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea
Tel: 82-2-3277-3558
Fax: 82-2-3277-2862
E-mail: ss0h71@ewha.ac.kr

Table 1. List of raw materials of dietary supplements for pesticides analysis

Samples	Scientific name	No. of samples
White ginseng	<i>Panax schinseng Nees</i>	21
Ginseng steamed red	<i>Panax ginseng</i>	4
Ganoderma	<i>Ganoderma lucidum Karst</i>	10
Coriolus versicolors	<i>Coriolus versicolor Quel/Polystictus versicolor Fr.</i>	10
Shiitake mushroom	<i>Lentinus edodes (Berk.) sing. Cortinellus edodes</i>	7
Aloe	<i>Aloe ferox Miller(Liliaceae)</i>	2
Acanthopanax cortex	<i>Acanthopanax senticosus.</i>	9
Lycii fructuses	<i>Lycium chinense Mill</i>	9
Liriopsis Tuber	<i>Ophiopogonis japonicus Ker-Gawler</i>	9
Atractylodis Rhizoma Alba	<i>Atractylodes japonica Koidz.</i>	7
Corni fructus	<i>Cornus officinalis Sieb. et Zucc</i>	8
Foxglove	<i>Rehmannia glutinosa var. Purpurea</i>	8
Mugwort	<i>Artemisia princeps</i>	7
Schizandrae fructuses	<i>Schizandra chinensis Baillon = Schisandra chinensis</i>	10
Cnidii rhizoma	<i>Cnidium officinale Makino</i>	9
Astagali radix	<i>Astragalus membranaceus Bunge</i>	9
Total		139

Table 2. Maximum residue limits in herbal medicines

Pesticides	Maximum residue limits (ppb)
BHC (α , β , γ , and δ -BHC)	200
DDT (DDD and DDE)	100
Aldrin	
Dieldrin	10
Endrin	

약을 사용하였다.

정제용 florasil 카트리지는 130°C에서 2시간 활성화 시킨 후 테시케이터에서 건조 후 사용하였다.

기기 및 장치

GC-ECD는 HP 5890 series II(Hewlett-packard 5890 series II, USA)를 사용하였고, GC-NPD는 Agilent Technologies 6890 (Varian Technologies Ltd., USA)을 사용하였으며, GC-MS는 Varian CP-3800 Gas Chromatograph with Varian Saturn 2000 GC/MS(Varian Technologies Ltd., USA)를 사용하였다.

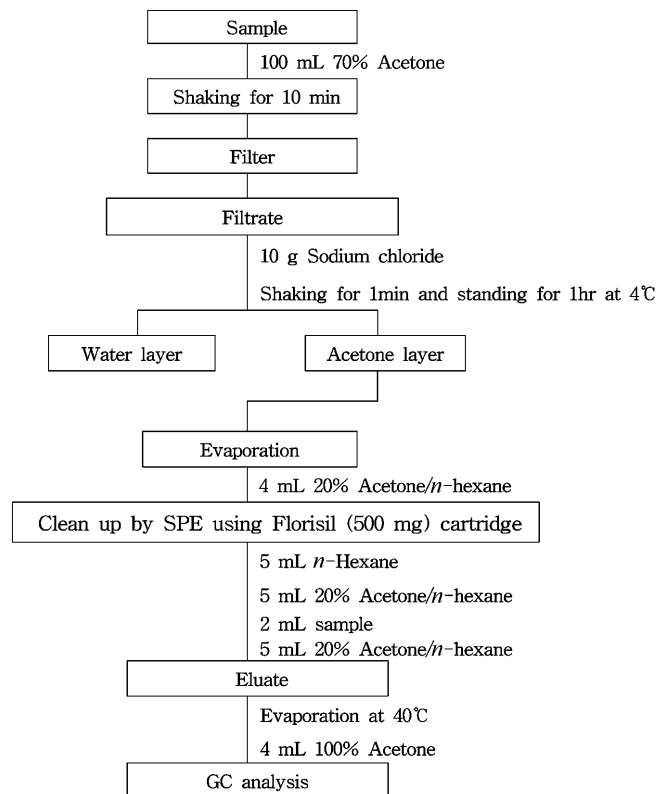
표준원액 및 표준용액의 조제

각각의 표준품은 아세톤에 녹여 1 mL당 1,000 μ g(1,000 ppm)을 함유하도록 표준원액을 만들고, 이를 GC-ECD로의 분석용 혼합표준용액 group 1, 2와 GC-NPD로의 분석 가능 혼합 표준용액 group 3으로 하였다. 이를 각각 1 mL당 100 μ g(100 ppm)으로 희석하여 4 \pm 2°C 냉장 보관 하다가 사용 전에 이 표준용액을 1 mL당 0.1-50 μ g (0.1-50 ppm)으로 희석하여 사용하였다.

시험용액의 조제

식품공전 중의 다성분 동시 분석법(7), P.A.M.(8) 등을 참조하여 분석하였다.

추출: 시료는 적절한 크기로 세절하고, 분쇄기를 사용하여 분쇄한 후, 시료 약 30 g을 취하여 70% 아세톤 100 mL를 넣고, 10분간 흔들어서 섞은 다음 이 시료를 여지를 이용하여 염화나

**Fig. 1. Scheme for sample extraction.**

트륨 10-15 g을 넣은 150 mL의 유리병에 여과한 후 1분간 흔들어서 섞는다. 용매 추출액을 1시간 동안 4 \pm 2°C 냉장 보관하여 정지하고 아세톤과 물 층을 분리시킨다.

농축: 상정액(아세톤) 20 mL를 취하여 40°C 이하의 수욕 상에서 감압 하에 용매가 소량 남을 때까지 증발 농축한다. 다시 20% 아세톤 함유 헥산 4 mL를 넣어 벽면의 잔류물을 완전히 녹인다.

Table 3. Operating conditions of GC-ECD

GC-ECD operating conditions				
Column	Ultra-2 (50 m length×0.32 mm I.D.×0.17 m film-thickness), SPB-608 (30 m length×0.25 mm I.D.×0.25 m film-thickness)			
Detector	Electron capture detector			
Injector temp.	270°C			
Detector temp.	300°C			
Oven temp.	Initial temp.: 130°C, initial time: 2 min			
	Level	Rate (°C/min)	Final temp. (°C)	Final time (min)
	1	10	185	8
	2	10	215	5
	3	10	300	5
Injection vol.	1 µL			
Carrier gas	N ₂ (1.2 mL/min)			
Mode	Split (50 : 1)			

Table 4. Operating conditions of GC-NPD

GC-NPD operating conditions				
Column	Varian CP782124 24CB (30 m length×0.25 mm I.D.×0.25 m film-thickness), Varian CP 81L 5CB (30 m length×0.25 mm I.D.×0.25 m film-thickness)			
Detector	Nitrogen phosphorus detector			
Injector temp.	250°C			
Detector temp.	280°C			
Oven temp.	Initial temp.: 140°C, initial time: 3 min			
	Level	Rate (°C/min)	Final temp. (°C)	Final time (min)
	1	20	180	2
	2	3	200	2
	3	30	280	5
Injection vol.	1 µL			
Carrier gas	N ₂ (1.5 mL/min)			
Mode	Split (5 : 1)			

Table 5. Operating conditions of GC-MS

GC-MS operating conditions				
Column	CP-Sil 8 CB LOW BLEED/MS (10 m length×0.53 mm I.D.×0.25 m film-thickness)			
Transfer line	220°C			
Injector temp.	280°C			
Oven temp.	Initial temp.: 60°C, initial time: 1.5 min			
	Level	Rate (°C/min)	Final temp. (°C)	Final time (min)
	1	18	280°C	1
Injection vol.	1 µL			
Carrier gas	He (1.2 mL/min)			
Mode	Split (10 : 1)			
Ionization mode	Electron impact (EI ⁺)			
Mass range	m/z 70 - m/z 650			
Solvent delay time	5 min			

정제: 미리 florisil 카트리지에 헥산 5 mL를 초당 2-3방울 정도의 속도로 유출하여 버리고, 이 카트리지에 20% 아세톤함유 헥산 5 mL를 같은 방법으로 유출하여 버린다. 그 후 시험용액 2 mL를 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받는다. 다시 카트리지에 용매가 젖어있는 상태에서 20% 아세톤 함유 헥산 5 mL를 용출하여 동일 시험관에 모은 용출액은 40 이하의 수욕 상에서 감압 하에 용매가 소량 남을 때까지 증발 농축하고, 아세톤 4 mL를 가하여 시험용액으로 하였다(Fig. 1).

GC 분석조건

정제한 시험용액은 Table 3, Table 4, 및 Table 5와 같은 조건으로 분석하였다.

회수율 실험

농약이 검출되지 않은 시료(맥문동) 약 30 g에 대상농약 혼합표준용액을 1,000 ppb 수준으로 조제한 혼액을 5 mL 첨가하여 동일한 추출 정제방법으로 3회 반복 처리하여 분석하였다.

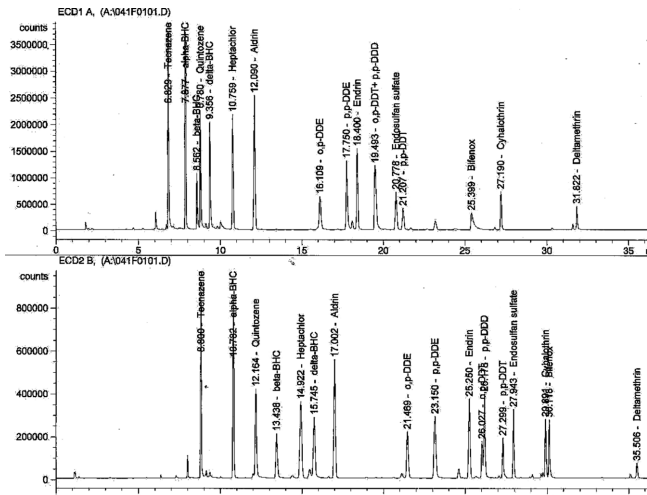


Fig. 2. Chromatograms of 17 different pesticide standards (GC-ECD).

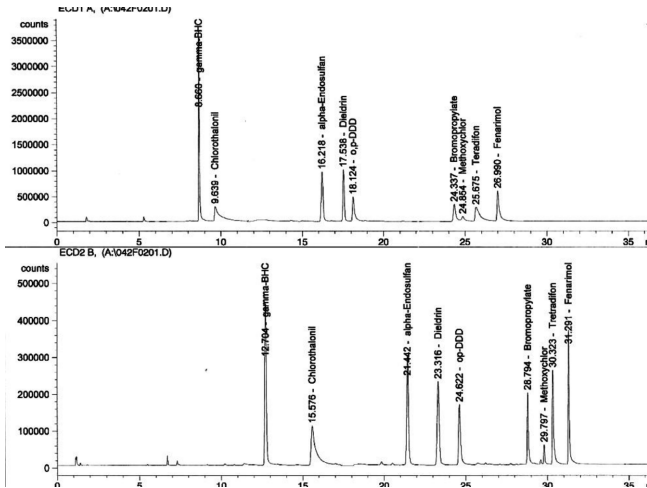


Fig. 3. Chromatograms of 9 different pesticide standards (GC-ECD).

통계처리

자료의 분석은 SPSS Windows 11.0 프로그램을 이용하여 백분율, 평균, 표준편차를 구하였다. 모든 분석시료는 3회 반복 측정하였으며, 분석도중 손실된 시료의 분석 값은 제외하였고, 또한 실험에서 분석치가 평균으로부터 크게 벗어난 값은 기각 검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

표준농약의 chromatogram

GC-ECD에 의해 분석이 가능한 group 1 표준농약인 tecnazene, α -BHC, β -BHC, quintozene, δ -BHC, heptachlor, aldrin, o,p'-DDE, p,p'-DDE, endrin, o,p'-DDT + p,p'-DDD, endosulfan-sulfate, p,p'-DDT, bifenox, cyhalothrin, deltamethrin과 group 2 표준농약인 γ -BHC, chlorothalonil, α -endosulfan, dieldrin, o,p'-DDD, bromopropylate, methoxychlor, tetradifon, fenarimol은 동시분석이 가능하였고, GC-NPD에 의해 분석 가능한 group 3인 terbufos, disulfoton, dimethoate, chlorpyrifos-methyl, chlorpyrifos, malathion, methidathion, myclobutanil, ethion, EPN 또한

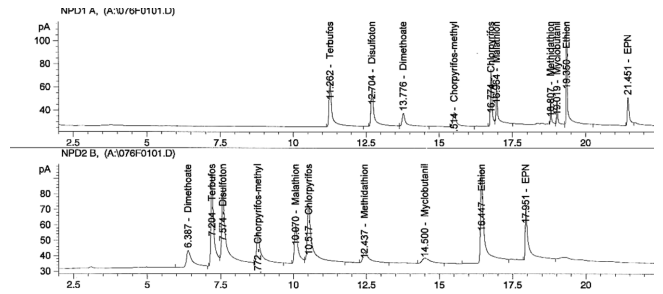


Fig. 4. Chromatograms of 10 different pesticide standards (GC-NPD).

동시분석이 가능하였다. 극성이 서로 다른 두 컬럼으로 구성된 이중-컬럼 GC-시스템은 한번 주입된 시료를 y-splitter에서 거의 동일한 비율로 분할시켜 두 상이한 컬럼 내로 주입시키므로 각 컬럼에서 동시 분석이 이루어져서 결과적으로 Fig. 2, Fig. 3, 및 Fig. 4와 같은 이중-GC chromatogram을 보여준다. 이는 두 컬럼에서 성분들의 용리되는 순서와 머무름 시간(retention time)이 다르게 되므로 성분 동정의 신뢰도를 높일 수 있다(9).

표준농약의 검량선 및 검출한계

표준물질의 농도를 각각 100, 1000, 5000, 10000, 50000 ppb로 하여 검량선(calibration curve)을 작성한 결과 이때의 상관계수(r^2)와 기기의 검출한계(instrument detection limit, IDL)는 GC-NPD와 GC-ECD를 구분하여 표기하였다(Table 6). ECD에서의 상관계수는 0.9973-1.0000이었고, NPD에서는 0.9915-0.9999로 농도와 기기와의 관계는 양호한 결과를 얻었으며, 검출한계는 ECD의 경우 3-50 ppb이었고, NPD에서는 3-10 ppb로써 식품공전(7)에서 나타난 농산물 잔류농약 기준규격은 대체로 50-10,000 ppb 범위이므로 검출가능범위로 판단되었다.

표준농약의 회수율

회수율은 3회 반복 처리하여 분석한 평균치로 나타내었다(Table 7). 그 결과 tecnazene과 α -BHC, aldrin, bromopropylate가 비교적 낮았지만, 전체적인 회수율 범위는 72.1-100.3%로 나타나 비교적 양호하였다.

검출된 농약

국내 유통 중인 식품 원료 중 선정한 식물성 원료 16종 139 품목에 대한 농약 잔류량을 ECD로 분석 가능한 농약 26종, NPD로 분석 가능한 농약 10종에 대하여 분석하였다(Table 8). 분석시료 139품목 중 19품목에서 농약이 검출되었다. 인삼(건삼, 수삼, 분말, 농축액)은 21품목 중 6품목에서 검출되었고, 검출된 농약은 chlorpyrifos, quintozene, BHC였다. 홍삼의 경우 4 품목 중 1품목이 검출되었으며, 검출된 농약은 quintozene, BHC였다. 윤치버섯은 10품목 중 3품목이 검출되었으며, 검출된 농약은 chlorpyrifos였고, 구기자는 9품목 중 3품목으로, 검출된 농약은 chlorpyrifos와 α -endosulfan이었다. 썩 7품목 중 1품목과 오미자 10품목 중 2품목에서 검출된 농약은 chlorpyrifos였다. 천궁은 9품목 중 3품목에서 chlorpyrifos, aldrin, α -endosulfan, tecnazene이 검출되었다.

국내산 원료와 수입 원료의 검출 품목수를 비교하면, 국내산 원료의 경우 61품목 중 12품목에서 농약이 검출되었으며, 수입 원료의 경우 78품목 중 7품목에서 농약이 검출되었다. 국내산 원료의 각각의 품목에 대한 검출 품목 수를 보면, 인삼의 경우

Table 6. Correlation coefficients and IDL of pesticides

Instruments	Groups	Pesticides	Correlation coefficients		IDL ppb	
			Ultra-2	SPB-608	Ultra-2	SPB-608
GC-ECD	Group 1 (n = 17)	Tecnazene	0.9996	0.9980	6	6
		α -BHC	0.9999	0.9997	4	6
		β -BHC,	0.9973	0.9991	50	10
		Quintozene	0.9999	0.9998	3	6
		δ -BHC	1.0000	0.9998	4	10
		Heptachlor	0.9993	0.9993	10	10
		Aldrin	0.9999	0.9999	7	7
		o,p'-DDE	0.9996	0.9977	10	10
		p,p'-DDE	0.9996	0.9989	10	10
		Endrin	0.9990	0.9999	10	10
		o,p'-DDT + p,p'-DDD	1.0000	0.9995, 0.9993	10	10, 10
		Endosulfansulfate	0.9999	0.9991	10	10
		p,p'-DDT	0.9990	0.9997	10	10
		Bifenox	0.9993	0.9986	10	10
		Cyhalothrin	0.9995	0.9995	10	10
		Deltamethrin	1.0000	0.9999	20	10
		Group 2 (n = 9)	γ -BHC	0.9999	0.9999	5
	Chlorothalonil		0.9995	0.9993	20	20
	α -endosulfan		0.9998	0.9992	8	10
Dieldrin	0.9990		0.9998	6	10	
o,p'-DDD	0.9998		1.0000	10	10	
Bromopropylate	0.9997		0.9998	10	10	
Methoxychlor	0.9994		0.9996	20	20	
Tetradifon	0.9997		0.9999	10	10	
Fenarimol	0.9996		0.9998	8	8	
GC-NPD	Group 3 (n = 10)		Varian CP782124 24CB	Varian CP 81L 5CB	Varian CP782124 24CB	Varian CP 81L 5CB
		Terbufos	0.9965	0.9956	9	9
		Disulfoton	0.9966	0.9916	7	7
		Dimethoate,	0.9960	0.9950	9	3
		Chlorpyrifos-methyl	0.9998	0.9999	8	7
		Chlorpyrifos	0.9991	0.9961	10	7
		Malathion	0.9999	0.9999	7	10
		Methidathion	0.9992	0.9919	7	5
		Myclobutanil	0.9999	0.9999	7	10
		Ethion	0.9988	0.9947	8	6
EPN	0.9997	0.9915	9	9		

13품목 중 3품목, 윤지버섯은 4품목 중 2품목에서 농약이 검출되었고, 구기자는 4품목 중 3품목, 오미자는 5품목 중 2품목, 천궁은 4품목 중 2품목에서 검출되었다. 수입 원료 각각의 품목에 대한 검출 품목수를 보면, 인삼은 8품목 중 3품목, 홍삼은 4품목 중 1품목, 윤지버섯은 6품목 중 1품목, 쑥은 5품목 중 1품목, 천궁은 5품목 중 1품목에서 농약이 검출되었다. Cho 등(10)은 국내산 구기자에서 chlorpyrifos가 검출되었고, 구기자 4종에서 chlorothalonil이 검출되었으며, 국내산 천궁 2종에서는 pendimethalin이 검출되었다고 보고하였다. 특히 보약재로 많이 사용되는 구기자, 천궁, 택사, 복령 4종에 집중되어 있었다고 보고한 내용은 본 연구에서 구기자와 천궁에서의 잔류농약의 검출율이 높았던 것과 유사하였다. 또한 국내산 원료와 수입 원료의 각각의 품목에 대한 검출품목 수와 검출율을 비교해 보았을 때, 수입 생약 97품목 중 1품목만이 농약이 검출되었고

국내산 생약에서는 154품목 중 8품목에서 잔류농약이 검출되어 국내산 생약에서 잔류농약 검출율이 높으며, 윤지버섯과 인삼, 홍삼 및 쑥에 대한 보고 자료는 아직 미흡한 실정인 것으로 지속적인 연구가 필요하다.

검출 농약의 평균농도 및 범위

국내산 식품원료 중 잔류농약의 분석결과 검출된 농약의 종류는 3종으로 chlorpyrifos, α -endosulfan, aldrin이었고, 수입 식품원료 중 검출된 농약은 4종으로 quintozene, BHC, chlorpyrifos, tecnazene으로 나타났다(Table 9). 평균 농도 범위는 chlorpyrifos가 25-159 ppb였고, α -endosulfan은 47-378 ppb, aldrin은 95 ppb, quintozene은 0.7-2 ppb, BHC는 0.9-189 ppb였다.

이러한 결과는 농약의 다양성에서 볼 때, 국내산 식품원료에서 검출된 잔류농약의 종류는 수입 식품원료에서 검출된 잔류

Table 7. Recovery rate and standard deviation of 36 pesticides

Instruments	Groups	No.	Pesticides	Recovery rate, Mean \pm S.D.(%), (n = 3)
GC-ECD	Group 1 (n = 17)	1	Tecnazene	72.1 \pm 1.5
		2	α -BHC	85.2 \pm 0.1
		3	β -BHC	87.6 \pm 1.9
		4	Quintozene	79.0 \pm 1.1
		5	δ -BHC	90.5 \pm 2.1
		6	Heptachlor	89.8 \pm 6.5
		7	Aldrin	75.2 \pm 3.7
		8	o,p'-DDE	95.3 \pm 3.4
		9	p,p'-DDE	98.5 \pm 2.5
		10	Endrin	99.8 \pm 0.6
		11	o,p'-DDT	93.1 \pm 1.5
		12	p,p'-DDD	90.1 \pm 1.2
		13	Endosulfansulfate	76.5 \pm 2.0
		14	p,p'-DDT	100.3 \pm 1.5
		15	Bifenoxy	98.2 \pm 5.2
		16	Cyhalothrin	90.5 \pm 3.2
		17	Deltamethrin	80.3 \pm 2.5
GC-NPD	Group 2 (n = 9)	18	γ -BHC	78.5 \pm 1.2
		19	Chlorothalonil	77.9 \pm 1.5
		20	α -endosulfan	95.4 \pm 1.5
		21	Dieldrin	95.9 \pm 1.4
		22	o,p'-DDD	97.5 \pm 4.2
		23	Bromopropylate	72.3 \pm 3.2
		24	Methoxychlor	98.1 \pm 0.5
		25	Tetradifon	95.2 \pm 0.2
		26	Fenarimol	88.4 \pm 4.2
		GC-NPD	Group 3 (n = 10)	27
28	Disulfoton			83.1 \pm 0.3
29	Dimethoate			93.0 \pm 5.7
30	Chlorpyrifos-methyl			82.5 \pm 1.4
31	Chlorpyrifos			85.7 \pm 1.2
32	Malathion			95.2 \pm 1.1
33	Methidathion			80.2 \pm 1.7
34	Myclobutanil			82.1 \pm 6.2
35	Ethion			93.9 \pm 4.2
36	EPN			96.4 \pm 1.2

농약의 종류보다 적음을 알 수 있었다. 특히 수입 원료의 인삼(건삼, 수삼, 분말, 농축액)에서 검출된 잔류농약의 종류가 다양함을 알 수 있었으며, 이는 최근 중국정부에서 자국산 인삼 및 이를 원료로 한 인삼제품에 대한 자체검사서 BHC가 검출되었다고 하는 정보(16)와 검출된 농약이 일치하였다.

농약별 분포현황

총 16종 139품목 중 농약별 분포현황을 보면 총 19품목에서 농약이 검출되었으며, chlorpyrifos 13건, BHC 3건 및 α -endosulfan이 3건, quintozene이 2건, aldrin, tecnazene이 각각 1건이 검출되었다(Fig. 5). 이와 같은 결과는 부적합 판정이 난 엽경 채소류 중에서 검출되었던 chlorpyrifos의 빈도가 가장 높게 조사되었다고 하는 내용과 유사하였고(11), 최근 2003년 보고된 자료(12)에 의하면 농약잔류기준을 초과한 농산물의 95%에서 chlorpyrifos, procymidone, endosulfan 등 이라고 하는 보

고 내용과도 유사하였다. chlorpyrifos는 미국에서 개발된 과수 해충방제용 유기인계 살충제로써 현재 유기인계 살충제는 살충제 시장의 1위를 차지하고 있는데(13), 유기 염소계 농약은 지용성이 매우 크고, 화학적으로 매우 안정되어 있어 환경 중에서 잘 분해 되지 않는 특성 때문에 1970년대 이후에 유기 염소계 살충제를 대체하여 사용하고 있어 사용빈도가 높은 것으로 사료된다.

검출된 농약 중 chlorpyrifos의 chromatogram(GC-NPD)

GC-NPD에서의 표준농약 10종을 나타낸 것으로 시료 분석 전 표준농약의 chromatogram을 얻은 결과 분리가 양호함을 알 수 있었다(Fig. 6). 또한 인삼을 분석하여 얻은 chromatogram으로써 표준용액의 머무름 시간(retention time)을 통해서 비교분석한 결과 인삼에서의 chlorpyrifos와 일치하였다(Fig. 7).

Table 8. Number of detected samples in food raw materials tested

Samples	Number of samples			Domestic			Imported		
	No. of Tested samples	No. of Detected samples	Detection rate (%)	No. of Tested samples	No. of Detected samples	Detection rate (%)	No. of Tested samples	No. of Detected samples	Detection rate (%)
White ginseng	21	6	28.6	13	3	23.1	8	3	37.5
Ginseng steamed red	4	1	25.0	-	-	-	4	1	25.0
Ganoderma	10	0	0.0	5	0	0.0	5	0	0.0
Coriolus versicolors,	10	3	30.0	4	2	50.0	6	1	16.7
Shiitake mushroom	7	0	0.0	2	0	0.0	5	0	0.0
Aloe	2	0	0.0	2	0	0.0	-	-	-
Acanthopanax cortex	9	0	0.0	4	0	0.0	5	0	0.0
Lycii fructuses	9	3	33.3	4	3	75.0	5	0	0.0
Liriopsis Tuber	9	0	0.0	4	0	0.0	5	0	0.0
Atractylodis RhizomaAlba	7	0	0.0	2	0	0.0	5	0	0.0
Corni fructus	8	0	0.0	3	0	0.0	5	0	0.0
Foxglove	8	0	0.0	3	0	0.0	5	0	0.0
Mugwort	7	1	14.3	2	0	0.0	5	1	20.0
Schizandrae fructuses	10	2	20.0	5	2	40.0	5	0	0.0
Cnidii rhizoma	9	3	33.3	4	2	50.0	5	1	20.0
Astagali radix	9	0	0.0	4	0	0.0	5	0	0.0
Total	139	19	13.7	61	12	19.7	78	7	9.0

Table 9. Pesticide residues detected in food raw materials

Samples	Domestic				Imported			
	No. of samples	No. of det. sa.	Detected pesticides	Mean \pm S.D. (ppb), (n=3),(w/w)	No. of samples	No. of det.sa.	Detected pesticides	Mean \pm S.D. (ppb), (n=3),(w/w)
White ginseng	13	3	Chlorpyrifos	62 \pm 37	8	1	Quintozone	2 \pm 0
						2	BHC	189 \pm 5
							BHC	11 \pm 10
Ginseng steamed red	-	-	-	-	4	1	Quintozone	0.7 \pm 1
						1	BHC	0.9 \pm 1
Ganoderma	5	0	-	N.D. ¹⁾	5	0	-	N.D.
Coriolus versicolors	4	2	Chlorpyrifos	53 \pm 10	6	1	Chlorpyrifos	32 \pm 0
Shiitake mushroom	2	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Aloe	2	0	-	N.D.	-	-	-	-
Acanthopanax cortex	4	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Lycii fructuses	4	3	Chlorpyrifos	40 \pm 6				
	5	0	-	N.D.				
		1	α -Endosulfan	47 \pm 12				
Liriopsis tuber	4	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Atractylodis rhizoma alba	2	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Corni fructus	3	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Foxglove	3	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Mugwort	2	0	-	N.D.	5	1	Chlorpyrifos	25 \pm 3
Schizandrae fructuses	5	2	Chlorpyrifos	35 \pm 1	5	0	-	N.D.
Cnidii rhizoma	4	1	Chlorpyrifos	159 \pm 2	5	1	Tecnazene	31 \pm 11
		1	Aldrin	95 \pm 54				
		2	α -Endosulfan	378 \pm 71				
Astagali radix	4	0	-	N.D.	5	0	-	N.D.
Total	61	12	78	7				

¹⁾N.D.: Not detected.

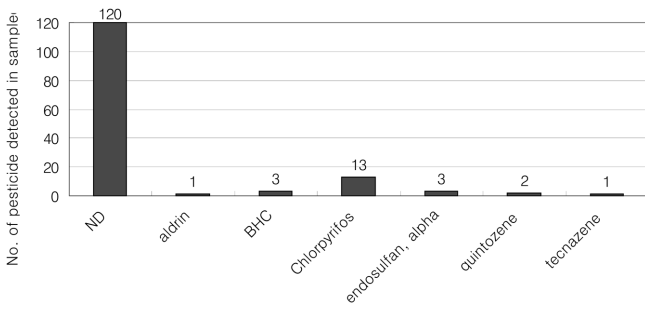


Fig. 5. The number of pesticide residues detected in food raw material tested.

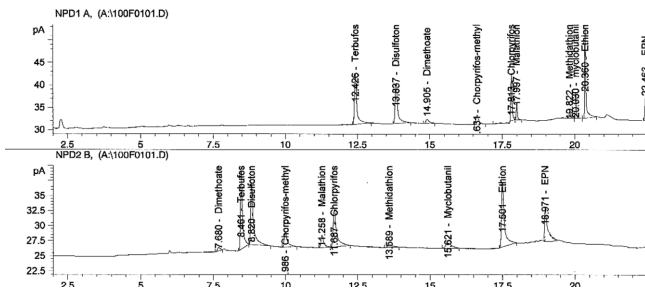


Fig. 6. GC chromatograms of 10 different of pesticide standards (GC-NPD).

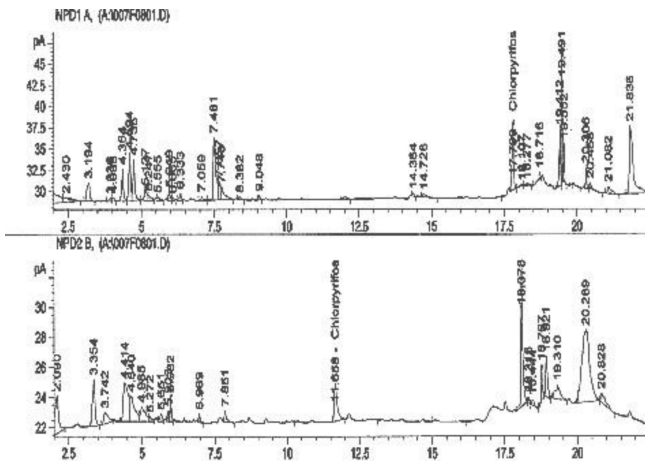


Fig. 7. GC chromatograms of chlorpyrifos detected from white ginseng (GC-NPD).

검출된 농약 중 chlorpyrifos의 chromatogram(GC-MS)

GC-NPD에서 머무름시간(retention time)을 통해서 분석한 기료는 GC-MS로 확인하였다. Chlorpyrifos의 표준용액과 library에서의 토막이온들의 매칭 정도를 확인한 후 m/z 314, m/z 258, m/z 197, m/z 97의 토막이온을 선택하였고(Fig. 8), 표준용액과 chlorpyrifos가 검출 되었을 것으로 사료되는 시료를 분석한 결과 표준용액과 같은 m/z 314, m/z 258, m/z 197, m/z 97의 토막이온을 확인하여 chlorpyrifos 검출유무를 확인할 수 있었다 (Fig. 9).

요 약

본 연구는 건강식품섭취 후 부작용 발생 현황과 건강기능식품 주원료 및 생산 및 출하액, 국내 생산 및 수입을 바탕으로

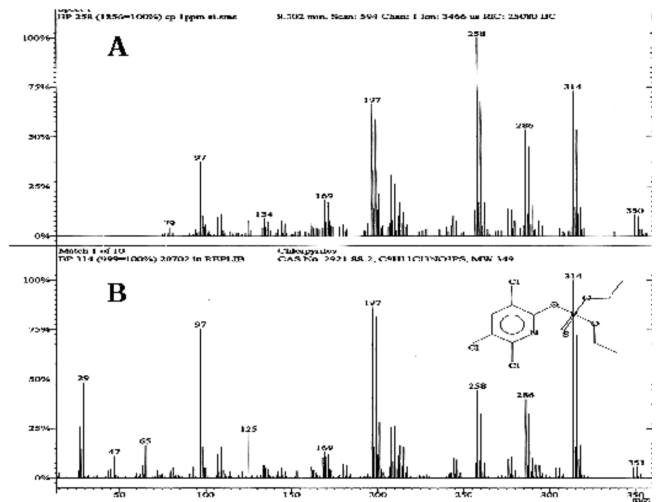


Fig. 8. Mass spectrum of chlorpyrifos standard. A: Chlorpyrifos in standard solution, B: Chlorpyrifos in NIST library.

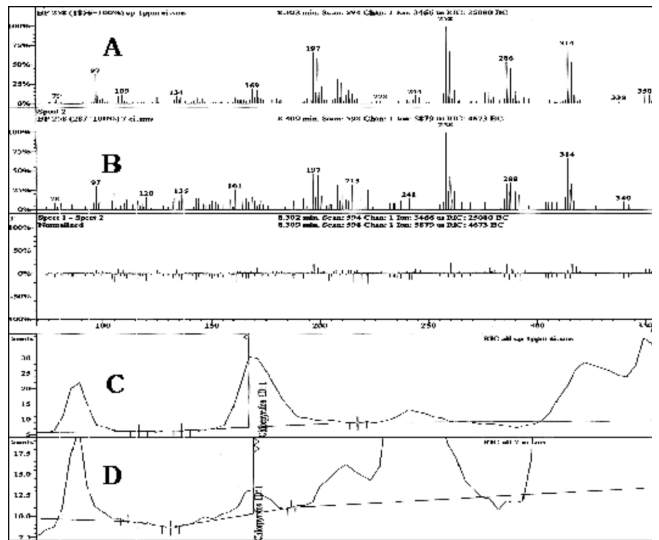


Fig. 9. Mass spectrum of chlorpyrifos detected from white ginseng. A, C: Chlorpyrifos in standard solution; B, D: Chlorpyrifos in white ginseng.

원료를 선정하고 공전시험법(2002)에 의하여 GC-ECD와 GC-NPD로 분석 가능한 농약(36종)에 대하여 분석한 후 GC-MS로 확인하여 분석하였다.

16종 139품목에 대하여 분석한 결과 19품목에서 농약이 검출되었으며, 국내산 원료와 수입 원료의 검출 현황은, 국내산 원료의 경우 61품목 중 12품목이 검출되었고, 수입 원료의 경우 78품목 중 7품목이 검출되었다. 국내산 원료인 인삼의 경우 13품목 중 3품목이 검출되었고, 운지버섯은 4품목 중 2품목, 구기자는 4품목 중 3품목, 오미자는 5품목 중 2품목, 천궁 4품목 중 2품목이 검출되었다. 수입 원료의 경우 인삼은 8품목 중 3품목이 검출되었으며, 홍삼은 4품목 중 1품목, 운지버섯 6품목 중 1품목, 쑥은 5품목 중 1품목, 천궁 5품목 중 1품목이 검출되었다. 농약별 분포현황을 보면 총 16종 139품목에 대하여 불검출은 120건이었으며, chlorpyrifos는 13건으로 가장 높게 나타났다. 본 연구는 한정된 시료를 분석한 것이나, 건강기능식품

에 사용되는 원료의 잔류농약 존재확인 은 지속적인 모니터링의 필요성을 보여주고 있다. 또한 건강기능식품시장이 성장세를 이루고 있는 추세에 건강기능식품 섭취 후 부작용이 발생하였다는 원료에 대한 위해분석을 하는데 있어서의 기초 자료와 국내에서 기준·규격이 설정되어 있지 않은 식품 원료에 대한 기준·규격의 검토 자료로 활용 가능성이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 보건의료기술개발 사업단의 건강기능 식품의 안전성 평가 기술개발 및 고 위험군 원료에 대한 적용 연구 과제에 의하여 수행되었으며, 경인지방식품의약품안전청의 도움으로 진행되었습니다. 이에 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. Kim HK. Current status and prospect of nutraceuticals. *Food. Ind. Nutr.* 9: 1-14 (2004)
2. Shim CK. Implementation and policy direction of the Korean health functional food law and its regulations. *Food. Sci. Ind.* 37: 37-40 (2004)
3. KFDA. Monitoring the harmful ingredients of functional health foods-case surveys and consumer surveys on side-effects of functional health foods. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. pp.1-134 (2002)
4. Kim DB. Regulation for health supplements standard. *Food. Sci. Ind.* 37: 50-54 (2004)
5. Bahk GJ, Kim YC, Lee HS, Rho MJ, Cho YH, Lee YH, Lee KM, Roh WS, Yang JH, Kim JS and Lee SP. A study on attitudes toward food safety issues in Korea-Focus on the public official related to food hygiene-. *J. Food Hyg. Safety* 14: 34-44 (1999)
6. Korea Food and Drug Administration. The unsuitable present condition of each item in Korea in 2003. Available from: <http://gyeongin.kfda.go.kr>. Accessed Feb. 3, 2004.
7. KFDA. Korean Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea (2002)
8. FDA. Pesticide analytical manual(PAM). Available from: <http://www.cfsan.fda.gov/~frf/pami3.html>. Accessed Feb. 3, 2004.
9. Kim GR. *Gas Chromatographic*, 1st ed. Free Academy, Seoul, Korea. pp. 179-181 (2000)
10. Cho HJ, Hwang IS, Choi BH, Bae CH, Kim MH. Determination of residual pesticides in crude drugs-Gas chromatographic analysis of 18 pesticides-. *Korean J. Pharmacogn.* 32: 200-211 (2001)
11. Hur SJ, Lee HS, Lee KU, Kwon O, Im MH, Jeong JS, Hong KH, Na HK, Choi YH, Kim KS, Lee HJ, Choi JD, Sung JH, Choi JH, Hong MK, Kim WS, Lee DH, Kim HS, Lee HJ, Ryu MK, Moon BW, Chang JS. A study for improvement of rapid bioassay of pesticide residues. *Ann. Rep. KFDA* 4: 99-110 (2000)
12. KFDA. Detection of pesticide residues of use prohibition from agricultural products. Available from: <http://www.kfda.go.kr>. Accessed Feb. 15, 2004.
13. Pesticides Lab. Dong-A University. Structure and classification of organophosphorus insecticides. Available from: <http://pesticides.donga.ac.kr/data/data/organ.htm>. Accessed Mar. 10, 2004.
14. Food Safety Dictionary Compilation Commission. *Food Safety Dictionary*. 1st ed. Korea Dictionary Research Publishing, Seoul, Korea. pp. 126-146 (1997).
15. IPCS INCHEM. Inventory of IPCS and other WHO pesticide evaluations and summary of toxicological evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) evaluations through 2002. Available from: <http://www.inchem.org/pages/jmpr.html>. Accessed Jul. 10, 2004.
16. Gyeongin KFDA. A strict inspection of chinese white ginseng. Available from: <http://gyeongin.kfda.go.kr>. Accessed Feb. 20, 2004.

(2004년 9월 14일 접수; 2004년 11월 30일 채택)