大韓本草學會誌 제21권 제4호 (2006년 12월)
Kor. J. Herbology 2006 : 21(4) : 37-41

한국산 羌活의 잔류농약에 대한 연구

오서진#*, 나승영, 김홍준, 최고야, 정승일, 주영승

우석대학교 한의과대학 본초학교실

Studies on Pesticide Residues in Ostrici Radix

Seo Jin Oh#*, Seung-Young Na, Hong-Jun Kim, Goya Choi, Seung-Il Jeong and Young-Sung Ju

Dept. of Herblogy, College of Oriental Medicine, Woosuk University, Jeonju 565-701, Korea

ABSTRACT

Objectives : This study has been conducted to investigate the amount of residual pesticide in herbal medicine of Osterici Radix which are purchased in Kwangju(Hanyaksarang).

Methods : In order to analyze many pesticides in Osterici Radix, simultaneous multi-residue analysis of pesticides by GC-ECD/NFD was used.

Results : But the amount of residual pesticide in Osterici Radix was not detection.

Conclusion : These results indicate that Osterici Radix in current has safety. In future, it is considered the results of this study will be furnished the basis to succeeding studies and it is needed to extensive comparative study for the same genus-degree of relatedness.

Key words : Osterici Radix, residual pesticide, GC-ECD/NFD

#*제1저자, 교신저자: 오서진, 전주시 완산구 서신동 292-35 자연이준 생명한의원
· Tel: 063-253-2599 · E-mail: oosj7@hamail.net
· 접수 : 2006년 10월 31일 · 수정 : 2006년 11월 19일 · 채택 : 2006년 12월 20일

서 론

생활수준의 향상과 더불어 건강에 대한 관심의 증가로 한약재를 통한 질병치료 및 건강을 유지하려는 경향이 많아지고 있다. 그로인한 한약재의 소비가 늘어나면서 유통한약재들의 품질관리에 대한 필요성을 야기하고 있다.

이러한 한약재들은 재배 및 보관과정 중에 병충해와 잡초방제의 목적으로 광범위하게 농약 등이 사용되고 있다. 또한 농약에 대한 이들의 내구성이 증가함에 따라 매년 새로운 종류의 농약이 개발되고 있으나 최근 환경오염의 문제로 농약의 사용이 억제되고 있는 실정이다. 그러므로 한약재소비에 있어서 보다 안전성을 확보한다는 면에서 볼 때 잔류성 농약은 큰 문제라 아니할 수 없다. 이러한 소비자들의 요구로 인하여 한약재의 안전성 확보 차원에서 유통 한약재 중의 농약의 잔류를 조사하여 이들 자료를 토대로 한약재의 안전성을 확립하고 관련 허용기준을 설정하는데 기초자료로 활용하고자 본 연구를 수행하였다.

최근의 보고된 연구결과 들을 보면 Kim 등은 ECD (electron capture detector)와 NPD (nitrogen phosphorous detector)를 병렬로 장착시킨 후 16종의 농약에 대해서 QF-1 packed column[1], 19종의 농약을 OV-17 capillary column[2], 25종의 농약을 BP-1 column[3]을 사용하여 각각 분리도와 재현성을 비교하였다. Lee 등[4]은 CDFA (California Department of Food and Agriculture)의 방법으로 유기인계 농약을 DB-5 column과 FPD(frame photometric detector), 유기 염소계는 처리과정 중 pH를 조정, SPE (Solid Phase Extraction) clean up과 환원제 첨가에 따른 분리효과를 HP-5 column[5]과 ELCD (electrolytic conductivity detector)로 비교하였고, 이외에도 GC-MSD (mass selective detector)를 사용한 동시분석, AED (atomic emission detector)와 NPD, ECD, FPD 비교, 잔류농약을 효율적으로 분석하기 위한 glass capillary column 제조 등의 많은 연구가 이루어져왔다[6].

본 연구에서는 사용빈도가 높은 국내산한약재중 羌活을 선정하였다. 한국산 羌活의 기원은 한국과 중국 일본이 약간의 차이를 나타내고 있으며, 대한 약전의 경우에는 繖形科에 속한 다년생초본인 강활 *Ostericum koreanum* MAX.의 뿌리 또는 羌活(중국강활) *Notopterygium incisum* TING 혹은 寬葉羌活(넓은잎강활) *N. forbesii* BOISS.의 뿌리줄기 및 뿌리로 수재되어 있다[7]. 아울러 국내에서 생산되는 羌活은 남강활과 북강활로 구분하여 재배 유통되고 있다. 우리나라에서 남강활과 북강활로 구별되는 것은 번식방식이 다르고 약재의 모양이 다르기 때문이며[8], 대개 20년 전부터라고 알려지고 있다. 이에 대한 분류를 위하여 염색체에 의한 세포분류학적 연구[9,10]와 정유 및 비정유성분의 비교, 내부형태학적 비교[10] 등이 있었고, 약리적으로 혈관운동 및 국소 뇌허혈 등에 대한 연구[11]가 있었으나, 아직까지는 동일한 식물의 생육조건에 따른 차이정도로 인식되어지고 있는 것이 현실이다.

본 연구대상인 한국산 강활에 대하여 Pb, Hg, As, Cd, Cr등에 대하여 조사된 바, 소량이지만 환경오염으로 인한 노출이 진행되어지고 있음이 보고된 바 있다[12]. 본 연구에서는 한국산 강활의 농약 잔류량을 조사하여, 그 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 대상한약재의 선정

본 실험에 사용된 시료는 시판 중인 국내산 강활을 남강활과 북강활로 나누어 한약사랑(광주)에서 샘플별로 제공받아 사용하였다.

2. 시약

농약의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer회사(독일)로부터 구입하여 사용하였다. 각 표준품을 500-1000μg/ml의 농도로 acetone에 용해시켜 저장용액(stock solution)을 제조하였고, 이 용액을 분석직전에 적정가 되도록 희석하여 사용하였다. 농약의 추출 및 정제에는 methanol, hexane, acetone, methylene chloride(Merck사, 잔류농약 분석용), benzene, *t*-buthylmethyl ether(Merck사, 특급)를 사용하였다. 정제용 충진제인 florisil (Sigma제)은 130℃에서 12시간 활성화시킨 후 사용하였고, 활성탄(active carbon)은 Avondole Lab.(Bambury, Ocam, English) microcrystalline cellulose는 Fluka제, sodium sulfate는 Junsei 제품을 사용하였다.

3. 추출 및 정제

강활 1kg을 각각 warring blender로 균질화 시키고 100g을 분취하여 농약 혼합 표준품을 첨가하였다. 이중 30g을 취하여 70% acetone 100ml로 10분간 추출한 후 여과 보조제를 깐 흡인여과기로 여과하였다.

그 후 40℃ 이하의 수욕상에서 감압·농축시킨 후 수용액을 분획깔때기에 취해 methylene chloride 100ml(×2)를 넣어 10분간 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 유기용매층(하층)을 무수황산나트륨을 (Na_2SO_4) 3.5g을 각각 methylene chloride에 현탁시키고 50ml의 methylene chloride로 상단에 용매가 0.5cm 정도 남게 유출시킨다. 여기에 위 시료액을 loading 시키고 ① ether : hexane (9:1) 30ml, ② hexane : benzene (1:1), ③ ether : benzene (2:8) 30ml을 순차적으로 용출시킨 후 이액을 40℃ 이하 수용상에서 감압하여 완전히 농축시켜 acetone으로 적당량 희석하여 GC분석에 이용하였다.

4. 분석기기

잔류농약 분석용 GC는 HP 7673 auto injector가 설치된 HP 5890 series II pluse와 HP 6890 (Hewlett Packard, USA)을 사용하였고 검출기는 ^{63}Ni ECD와 NPD를 사용하였고 GC용 컬럼은 길이 30m, 내경 0.32 mm의 crosslinked methyl siloxane이 0.17μm로 도포된 Ultra 1 capillary column (Agilent Technology, U.S.A)이었으며, 기기조건은 split ratio 5:1 (split flow 15mL/min), 주입구 온도 260℃, 검출기 온도 260℃, 오븐 온도는 최초 160℃로 6분간 유지하고 160℃에서 250℃까지 분당 10℃씩 승온시켰으며, 250℃에서 10분간 유지하였다. 운반기체 N_2의 유속은 3mL/min (15.5 psi)로 일정유속 조건이었으며, make up gas(N_2) 유속은 40 mL/min이었다. 시료정제에는 Baker Chemical 사의 Sep-pak column 거름장치에 길이 8.5 cm, 내경 1.5cm의 plastic column에 silica gel을 충전하여 사용하였다.

결과 및 고찰

82종의 농약을 최적의 분석조건을 확립하여 유기염소 · 인계를 동시 분석법을 근거로 1회 처리로 ECD와 NPD를 이용하여 보다 신속, 정확하게 정성 및 정량을 실시하여 82종의 농약을 감도와 분리도를 기초하여 각 농약의 표준품들의 머무름 시간을 Fig 1A, 1B, 1C는 ECD 검출기를 이용한 크로마토그램과 Fig 2A, 2B 및 2C는 NPD 검출기를 이용한 크로마토그램을 나타내었다.

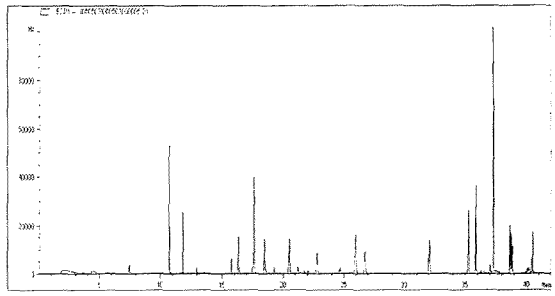

Fig. 1A. Chromatogram of 15 kinds of Organochlorine Pesticides by ECD
1. Alachlor, 2. Bifenox, 3. Endosulfan(total), 4. EPN, 5. Esfenvalerate/Ethoprop, 6. Fenarimol, 7. Fenitrothion/MEP, 8. Fenpropathrin, 9. Fenthion/MPP, 10. Fenvalerate, 11. Flucythrinate, 12. Flufenoxuron, 13. Flusilazole, 14. Fluvalinate, 15. Folpet

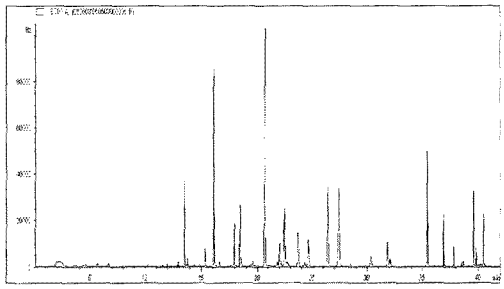

Fig. 1B. Chromatogram of 17 kinds of Organochlorine Pesticides by ECD
16. Hexaconazol, 17. Iprobenfos/IBP, 18. Imidacloprid, 19. Iprodione, 20. Isoprothiolane, 21. Malathion, 22. Metalaxyl, 23. Methidathion, 24. Meth-iocarb, 25. Methomyl, 26. Metribuzin, 27. Myclobutanil, 28. Oxadiazon, 29.Oxyfluorfen, 30. Parathion, 31. Penconazole, 32. Pendimethalin

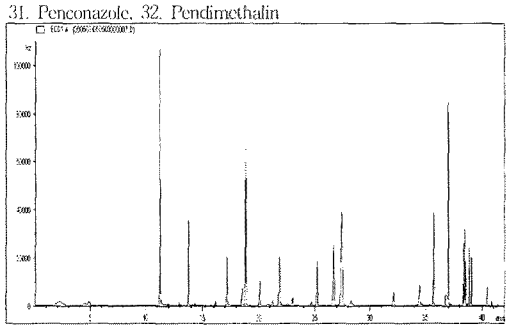

Fig. 1C. Chromatogram of 16 kinds of Organochlorine Pesticides by ECD
33. Phenthoate/PAP, 34. Permethrin, 35. Phorate, 36. Phosalone, 37. Phosmet/PMP, 38. Pirimiphos-methyl, 39. Pirimicarb, 40. Procymidone, 41. Profenofos, 42. Propargite, 43. Prothiofos, 44. Pyrazophos, 45. Pyridaben, 46. Simazine, 47. Tebuconazole, 48. Teflubenzuron.

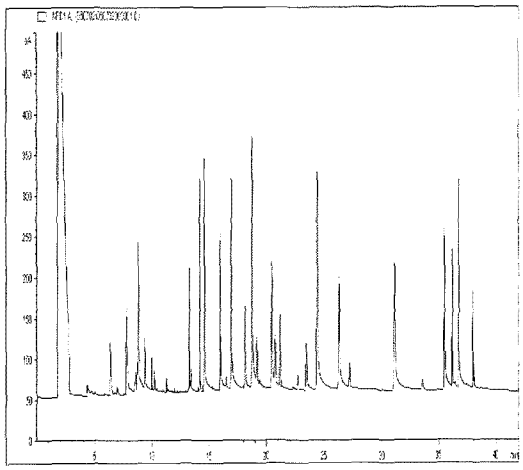

Fig. 2A. Chromatogram of 15 kinds of Organophosphorous Pesticides by NPD

49. Terbufos, 50. Tetradifon, 51. Thiobencarb, 52. Tolclofos-methyl, 53. 54. Tralomethrin, 55. Triadimefon, 56. Triflumizole, 57. Trifluralin, 58. Vinclozolin, 59. Bifenthrin, 60. Bitertanol, 61. Fenobucarb/BPMC, 62. Buprofezin, 63. Carbaryl.

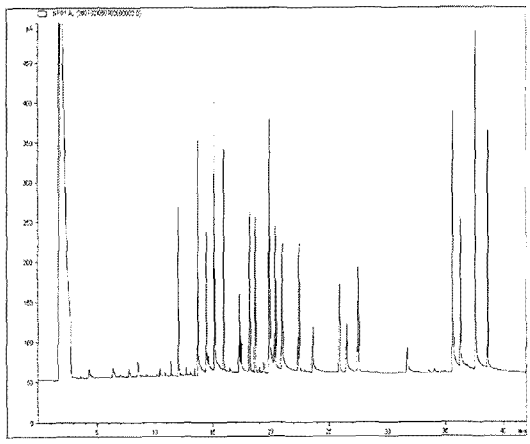

Fig. 2B. Chromatogram of 10 kinds of Organophosphorous Pesticides by NPD

64. Carbendazim, 65. Carbofuran, 66. Chinomethionat, 67. Chlorfennapyr, 68. Chlorothalonil, 69. Chlorpyrifos, 70. Chlorpyrifos-methyl, 71. 72. 73. Cyfluthrin, (total)

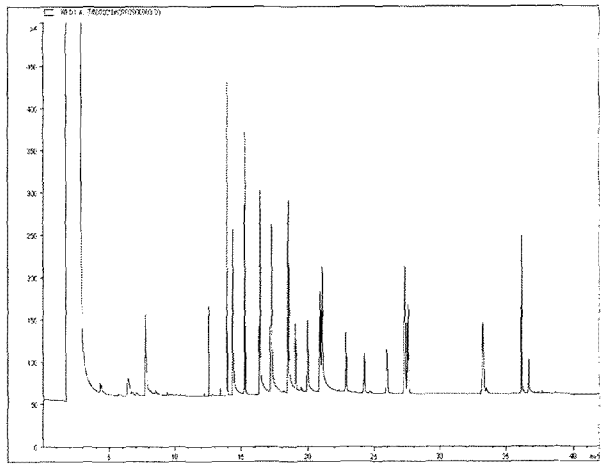

Fig. 2C. Chromatogram of 9 kinds of Organophosphorous Pesticides by NPD

74. Deltamethrin, 75. Diazinon, 76. Dichlofluanid, 77. Dicofol, 78. Difenoconazole, 79. Diflubenzuron, 80. Dimethoate, 81. Dimethomorph, 82. Edifnphos.

또한, 82종의 농약을 1.5~6ppm의 농도로 첨가한 후 회수율과 정량한계를 검토한 결과를 Table 1에 나타내었다. 대부분의 회수율은 70% 이상으로 나타났다.

Table 1. Recovery and detection limit of organochlorine and pyrethroid pesticides

	Pesticide	Mean±SD(%)	LOD(μg/mL)
1	Alachlor	88.3±1.2	0.004
2	Bifenox	78.3±1.7	0.006
3	Endosulfan	80.7±4.9	0.010
4	EPN	98.0±4.6	0.009
5	Esfenvalerate/Ethoprop	76.8±5.4	0.046
6	Fenarimol	68.3±4.3	0.057
7	Fenitrothion/MEP,	91.9±3.5	0.064
8	Fenpropathrin	98.3±4.2	0.012
9	Fenthion/MPP	78.3±5.7	0.007
10	Fenvalerate	83.4±2.3	0.052
11	Flucythrinate	70.9±1.0	0.016
12	Flufenoxuron	75.9±1.2	0.011
13	Flusilazole	80.8±5.2	0.005
14	Fluvalinate	73.4±3.0	0.035
15	Folpet	76.8±5.3	0.025
16	Hexaconazol	68.3±2.9	0.012
17	Iprobenfos/IBP	87.3±4.4	0.005
18	Imidacloprid	84.3±1.3	0.006
19	Iprodione	72.1±3.2	0.015
20	Isoprothiolane	85.3±1.7	0.009
21	Malathion	83.7±5.6	0.011
22	Metalaxyl	75.5±7.7	0.043
23	Methidathion	73.2±2.6	0.012
24	Methiocarb	89.4±2.2	0.064
25	Methomyl	80.5±1.6	0.012
26	Metribuzin	98.3±1.7	0.010

27	Myclobutanil	74.0±3.0	0.052
28	Oxadiazon	86.3±1.2	0.024
29	Oxyfluorfen	83.2±2.3	0.001
30	Parathion,	76.3±5.2	0.074
31	Penconazole	73.2±4.3	0.021
32	Pendimethalin	94.3±1.4	0.016
33	Phenthoate/PAP	76.3±2.6	0.008
34	Permethrin	75.5±7.7	0.004
35	Phorate,	89.4±5.3	0.005
36	Phosalone	74.6±2.6	0.030
37	Phosmet/PMP	75.9±3.3	0.009
38	Pirimiphos-methyl	76.3±4.3	0.035
39	Pirimicarb	84.3±4.4	0.057
40	Procymidone	93.2±3.0	0.004
41	Profenofos	94.5±2.9	0.064
42	Propargite	74.0±2.7	0.011
43	Prothiofos	83.2±4.6	0.052
44	Pyrazophos	80.8±3.1	0.043
45	Pyridaben	78.3±2.2	0.016
46	Simazine	87.5±5.6	0.021
47	Tebuconazole	68.7±3.2	0.063
48	Teflubenzuron,	75.7±3.1	0.005
49	Terbufos	70.8±1.7	0.035
50	Tetradifon	70.3±3.4	0.025
51	Thiobencarb	83.7±1.9	0.074
52	Tolclofos-methyl	70.9±1.6	0.016
53	-	95.3±3.2	0.021
54	Tralomethrin	74.0±2.9	0.074
55	Triadimefon	93.4±3.2	0.012
56	Triflumizole,	75.4±4.5	0.012
57	Trifluralin	80.8±1.2	0.016
58	Vinclozolin	76.8±8.2	0.035
59	Bifenthrin	94.3±1.8	0.006
60	Bitertanol	88.6±3.2	0.004
61	Fenobucarb/BPMC	84.5±6.2	0.040
62	Buprofezin	78.1±1.8	0.008
63	Carbaryl,	85.6±4.2	0.007
64	Carbendazim	81.3±7.2	0.012
65	Carbofuran	76.3±4.4	0.016
66	Chinomethionat	74.0±2.0	0.016
67	Chlorfenapyr	86.3±0.2	0.011
68	Chlorothalonil	91.9±1.4	0.015
69	Chlorpyrifos	76.8±3.2	0.024
70	Chlorpyrifos-methyl	87.3±1.3	0.003
71	Cyfluthrin(total)	68.3±0.8	0.016
72	Deltamethrin	72.3±5.2	0.008
73	Diazinon	83.1±0.9	0.010
74	Dichlofluanid	98.2±1.2	0.063
75	Dicofol	75.0±4.2	0.035
76	Difenoconazole	89.4±5.2	0.016
77	Diflubenzuron	86.3±7.2	0.021
78	Dimethoate	94.0±0.2	0.060
79	Dimethomorph	96.3±3.0	0.012
80	Edifnphos,	81.3±1.1	0.003

이상의 분석조건을 이용하여 시판되는 강활을 실험한 결과 남강활과 북강활 모두 82종의 잔류농약이 검출되지 않았는 바, 안정적인 사용이 확보된 한약재임을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

1. Kim TJ, Park SJ, Kim YS. Studies on the Simultaneous Analysis of Organochlorine Pesticide Residues by Gas-Liquid chromatography (Ⅱ), Determination of Pesticides by GLC. J. Kor. Chem. Soc.. 1985;29(5):503-9.

2. Kim TJ, Yun WE, Kim YS. A Study on the Separation and Determination of Organochlorine Pesticides by Capillary Column Gas-liquid Chromatography. J. Kor. Chem Soc.. 1987;31(5):425-33.

3. Kim TJ, Yun WE, Kim YS, Rhee TS. A Study on the Simultaneous Analysis of Regulated Pesticides Residues from Rice and Soy Bean. J. Kor. Chem. Soc.. 1991;35(5):560-8.

4. Chamkasem N, Papathakis ML, Lee SM. Liquid chromatographic determination of abamectin in fruits and vegetables. J. AOAC International. 1993;76(3):691-4.

5. Pang GF, Chao YZ, Fan CL, Zhang JJ, Li XM and Zhao TS. Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetables, and grains. Part I: Acetonitrile extraction system and optimization of florisil cleanup and gas chromatography. J. AOAC International. 1995;78(6):1481-8.

6. 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. Environment Sci.. 2006;15(8):811-7.

7. 한국약학대학협의회 약전분과회. 대한약전 제8개정 해설서. 서울:신일상사. 2003:1059.

8. 김성흠, 길기정, 이영종. 羌活의 형태감별에 관한 연구. 대한본초학회지. 2006;21(2):181-188.

9. 도정애. 미나리과 식물의 세포분류학적 연구. 생약학회지. 1970;1(1):19-24.

10. 최호영. 한국산 강활의 기원연구. 2006년 대한본초학회 추계학술대회. 2006:21-3.

11. 윤원식, 김형환, 안덕균, 이재성, 함인혜, 최오형. 남강활과 북강활이 혈관운동 및 국소 뇌허혈에 미치는 영향. 대한본초학회지. 2004;19(3):147-54.

12. 김종욱, 최호영, 조정희, 김도훈, 김인호, 심영훈, 김은경. 한약재 유해물질 모니터링 사업. 대한본초학회지. 2002;17(2):235-45.