

약용건조과실류의 잔류농약분석

이경아* · 강성태¹ · 김옥희 · 박성규 · 하광태 · 최영희 · 조한빈 · 최병현

서울시보건환경연구원 강북검사소, ¹서울과학기술대학교 식품공학과

(2010년 8월 17일 접수, 2010년 8월 27일 수리)

Analysis on Pesticide Residue in Medicinal Dried Fruits

Kyeong Ah Lee*, Sung Tae Kang¹, Ouk Hee Kim, Sung Kyu Park, Kwang Tae Ha, Young Hee Choi, Han Bin Jo and Byung Hyum Choi

Kangbuk Agro-Fishery Products Inspection Center, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul, Korea, ¹Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, Korea

Abstract

There experiment were carried out to analyze for pesticide residues in 4 kinds of dried fruits collected in northern area of Seoul in 2007~2009. Total of 213 samples were analyzed. According to the results, 20 kinds of residual pesticides were detected. Residual pesticides were detected in 66 samples (31.0%) and 8 samples (3.8%) exceeded maximum residue limits (MRL). Cypermethrin, fenvalerate, endosulfan, chlorpyrifos, bifenthrin were detected frequently. The Pesticide types which were detected in dried furirts were revealed in order of pyrethroid > organophosphate > organochloride > dicarboximide. Detection rates of dried fruits were dried chinese matrimony vein (53.0%), dried jujube (34.9%), dried rubi fructus (7.6%) and dried maximowiczia chinensis (4.6%). Based on these results, we investigated the risk assessment from amount of residual pesticide in dried jujube. Range of %ADI were 0.0001~0.0081%, but the value has not effected on human health.

Key words Pesticide Residue, risk assessment, dried Fruits

서 론

약용식물이란 약으로 쓰이거나 약의 원료가 되는 식물로 오래 전부터 한약재로 쓰여 왔으나 최근 소비자의 웰빙 문화와 건강 지향 열풍으로 약용식물이 한약재 중심에서 천연물 의약, 맞춤형 기능성 식품, 한방화장품, 천연 색소 등 다양한 용도의 산업소재로 이용되고 있다(Park 등, 2009).

식품공전에 수록되어 있는 식품원료와 한약재로 함께 쓸 수 있는 약용식물은 52종이 있고, 그 밖에 식품의 제조, 가공에서 제한 없이 쓸 수 있는 주원료와 최소량만을 쓸 수 있는 부 원료로의 약용식물은 60여종이 있다(유, 2006).

약으로 이용되는 식물은 그 전초를 채취하여 약용으로 하는 것도 있으나 대부분이 유효성분이 많이 함유되어 있는 부위를 채취하여 쓰기 때문에 약용식물에 따라서 잎을 사용하는 것, 꽃을 사용하는 것, 씨만을 사용하는 것, 뿌리, 목질, 껍질, 과실 등을 사용하는 것으로 분류 할 수 있다(Choi, 1998). 이들은 생것을 그대로 혹은 조리 후 상시 섭취하게 되는 식품과는 달리 병의 치료나 보양을 목적으로 하는 경우에는 장기간 저장 및 유통을 위하여 건조과정을 거치는데 그 건조과정 중 농약성분이 수분이 감소됨에 따라 농축될 우려가 있으므로, 농작물을 재배하면서 GAP(Good Agriculture Practice)에 의한 농약 살포방법을 변형하여 농약을 잔류시킨 후 상업적 규모인 벌크형 건조기에서 60℃로 충분히 건조시킨 후 생산, 유통된다(오 등, 2004; 농림수산식품부, 2008). 또한 같

*연락처 : Tel. +82-2-570-3224, Fax. +82-2-570-3229

E-mail: ddeah@seoul.go.kr

은 종류의 약용식물이라도 재배, 가공 단계에서는 농산물품질 관리법으로, 약의 목적으로 약업사 등에서 판매할 때는 약사법으로, 식품원료의 목적으로 농임산물 판매업소에서 판매할 때는 식품위생법으로 관리되는 등 유통관리체계가 다양하다.

본 연구에 사용되어진 구기자(*Chinese matrimony vein*), 대추(*Jujube*), 오미자(*Maximowiczia chinensis*), 복분자(*Rubifrutus*)는 약용식물에서 과실부위를 이용하여 분류된 식물로 구기자는 한방에서 구기자나무의 어린순을 천정초, 잎은 구기엽(*Lycii folium*), 뿌리껍질은 지골피(*Lycii cortex*), 그리고 그 열매를 구기자(*Lycii fructus*)라 하여 예로부터 민간 치료제로 사용해 왔으며(Lee 등, 2008), 대추는 갈매나무과(*Rhamnaceae*)의 *Zizyphus*속, 낙엽, 활엽, 향목의 열매로서 우리나라에서는 경상북도를 중심으로 많이 재배되고 있으며, 재배면적은 17,165 ha로 비교적 고가의 과실이다. 강장, 강정의 목적으로 또는 신경안정, 노화방지, 빈혈증, 신경쇠약, 식욕부진, 부인냉증 등의 치료로 한방에서 많이 쓰이고 있으며, 대추당과 대추차, 대추시럽 등 기타 식품제조에서도 널리 이용되고 있다. 이러한 대추는 수확 후 자연 및 인공 건조시켜 건조대추의 형태로 식품 및 약용에 쓰이고 있다(정, 1974; Douglas 등, 1982; 백 등, 1969; 최, 1976; 유, 1976; 박, 1993).

오미자는 예로부터 한방에서 거담, 자양, 간장제, 수렴제에 이용되어 왔으며, 특히 저혈압, 심장 기능 저하, 혈액순환, 상처 치료 및 시력 증진에 약리기능이 뛰어나고, 특히 혈압강화 작용, 항산화 활성, 위궤양 억제 작용, 항균 효과도 있다고 알려져 있다(김, 2000; 한, 1988). 장미과(*Rosaceae*)의 다양한 식물 속(屬) 중의 하나인 복분자는 식용으로 이용될 뿐만 아니라, 동의보감·당본초·본초 종신록 등의 여러 고문헌에 그 효능이 언급되어 있어 예로부터 한방에서는 미성숙 열매를 당뇨병 및 발기부전 치료, 청량(淸涼), 지갈(止渴), 강장약(強壯藥) 등의 약재로 사용하고 있다(Moon, 1991; 배, 2000).

약용식물의 수요는 앞서 말한바와 같이 건강기능성 식품, 화장품의 원료 및 신약개발의 자원 등으로 그 사용범위가 매우 다양해지고 그 사용이 증가함에 따라 야생채취 보다는 생산량 확보를 위하여 인공재배가 이루어지고 있으며, 재배지에서는 재배과정 중 발생하는 방제 목적으로 농약이 사용되어지고 있다. 농약은 병해충 및 잡초를 효과적으로 방제하는 장점을 지니고 있는 반면, 대기, 토양, 수질 등을 오염시키고 식물에 잔류하여 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 등 국민건강을 위해할 우려가 있다는 점에서 많은 부작용을 내포하고 있는 동시에 논란의 대상이 되고 있다(Choi 등, 2008; 김, 1990). 또한, 수입되는 한약재는 제도적으로 제한하지만,

국산 한약재의 경우는 검사과정이 없이 단순 포장하여 유통된다는 점과 제조업소가 수입하는 한약재에 대해서는 자체검사만으로 유통된다는 점, 그리고 유통관행상 일부 한방 의료기관에서는 상대적으로 가격이 저렴한 판매업소(도매업소)의 단순포장 제품을 선호한다는 점에서 잔류농약이나 중금속 함유, 변질 한약재 및 위조품 유통 등 불건전한 유통으로부터 소비자를 보호하는데 어려움을 겪고 있다(국립환경연구원, 1999).

본 연구에 사용되어진 구기자, 대추, 오미자, 복분자는 한약재로 주로 사용되고 있지만, 아직까지 식품공전에 따른 잔류농약 규제를 받고 있는 실정이다. 최근에 식품의약품안전청에서는 식품, 식물성 원료식품 또는 국내 유통 농산물 중 잔류농약 모니터링을 실시하여 농산물의 안전성을 홍보하고 등록된 농약을 안전사용 기준에 따라 살포하도록 지도하고 있으며, 2004년부터 “국가 잔류농약 안전 관리망 구축” 사업으로 장기적인 계획 하에 유통농산물에 대한 잔류 농약 모니터링을 실시하고 있다.

지금까지 설정된 잔류농약 허용기준은 1988년에 최초로 농산물에 대하여 16종 농약에 대하여 기준을 설정한 이후, 1994년에는 축산물에, 1995년 인삼에, 2006년 건조농산물 및 밀가루에 대하여 기준을 설정하였으며, 현재 418종에 대한 농약잔류허용기준을 설정하고 있다. 그중에서 건조구기자는 10종, 건조대추는 12종, 건조오미자는 4종, 건조복분자 1종의 잔류농약만 잔류허용기준이 설정되어져 있다(Park, 2005; Kim 등, 2008).

농산물 및 한약재의 안전성 관리기준의 설정을 위해 농약의 세척, 조리, 도정 및 박피 등에서 의한 농약 잔류량 변화에 관한 논문은 다수 있으나 건조과실류 대상으로 한 잔류농약 실태 조사는 드문 실정이다. 따라서 향후 건조과실류의 잔류농약으로 인한 피해를 최소화하고 건조과실류의 안전성 관리 기준의 설정을 위한 기초자료로 활용하기 위해 건조과실류에 대한 잔류농약의 수준을 조사하여 보고하는 한편 대추의 위해성을 평가하여 보고한다.

재료 및 방법

시료채취

2007년 1월부터 2009년 6월까지 서울시 강북 지역에서 유통되고 있는 약용건조과실류 중 건조구기자, 건조대추, 건조오미자, 건조복분자 등 4종의 전체 213건 시료를 수거하여 실험재료로 사용하였다(Table 1).

Table 1. Classification of medicinal plants used in the experiments

Korean name	n ^{a)}	English name	Scientific name	Part used
Kukija	82	Chinese matrimony vein	<i>Lycium chinese Miller</i>	fruit
Daechu	41	Jujube	<i>Zizyphus jujuba var.inermis Rehder</i>	fruit
Omija	51	Maximowiczia chinensis	<i>Schisandrae chinensis Baillon</i>	fruit
Bokbunja	39	Rubi fructus	<i>Rubus coreanus</i>	fruit

^{a)} Number of samples.

시약 및 기구

농약 표준품은 Riedel-deHaen(German), Dr.Ehrenstorfer GmbH(Germany), 그리고 Chem Service(U.S.A.)제품을 사용하였다. 분석에 사용한 용매인 acetonitrile(잔류농약용, JT & Bakers, U.S.A), acetone(잔류농약용, Kanto Chemical Co., U.S.A), dichloromethane, hexane(잔류농약분석용, U.S.A) 및 추출용매는 Wako(U.S.A.) 및 JT & Bakers(U.S.A.)의 잔류농약 분석용을 사용하였다. 잔류농약의 정성 및 정량 분석을 위한 분석 기기로는 Autosampler가 장착된 GC-NPD(HP 6890), GC-ECD(HP 6890N), HPLC-DAD(Alliance 2695, HP-1100), HPLC-FLD(Waters 2695)를 사용하였다. 검출된 농약의 성분 확인에는 GC-MSD(HP 5975C) LC-MSD (G1956B)를 사용하였다.

실험 방법

시료는 식품공전 중 잔류농약시험법(식품의약품안전청, 2008) 과 Lee 등(1991)의 동시다성분 분석법으로 전처리하여 GC-ECD, GC-NPD, GC-MSD, HPLC-FLD, HPLC-DAD, HPLC-MSD를 이용하여 20종의 농약을 분석하였다.

검출한계 및 회수율 측정

검출된 농약의 표준품을 acetone으로 100 mg/L 농도로 조제한 표준원액을 적당한 농도로 희석하여 조제한 표준용액으로 실험하였고, 검출한계는 반응의 표준편차와 검량선 기울기에 근거하는 방법에 따라 표준용액을 단계별로 3회 반복 측정하여 평균값으로 검량선을 작성하여 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$LOD = 3.3 \times 6 / S \text{ (6는 반응의 표준편차, S는 검량선의 기울기)}$$

또한 회수율 실험은 잔류농약이 검출되지 않았던 대추 실험재료에 농약 표준용액이 최종 1.0 mg/kg 농도 범위 내로 검출되도록 농약 표준용액을 첨가하고 실험재료와 동일한 방

법으로 전처리하여 측정하였다.

건조대추의 위해성 평가

위해성 평가의 대상농약은 본 연구의 분석 결과 검출된 농약에 대하여 실시하였으며, 건조대추 작물에 의한 노출량 추정 평가는 EPA(1993) 방법을 사용하였다.

검출된 농약 성분의 일일섭취허용량(Acceptable Daily Intake;ADI) 값은 WHO/FAO Joint Meeting on Pesticide Residue(JMPR)(32)에서 설정한 값을 적용하였으며, 농약 성분의 일일섭취추정량(Estimated daily intake; EDI)의 위해성 평가에 필요한 평균 식이 섭취량은 국민건강영양조사보고서(2005)의 식품별 1인 1일 평균섭취량을 이용하였다. 잔류농약 분석 결과 평균 농도 산출시 검출한계 이하로 검출된 시료의 경우는 검출한계의 1/2 농도를 취한 후, 이를 검출된 시료의 검출량과 합산하여 평균값을 취하였다.

음식을 통한 1인 1일 농약섭취 최대기준량은 해당농약의 ADI에 현재 농약 잔류허용기준 설정시 사용하는 한국인의 평균체중 55 kg을 곱하여 구하였다.

결과 및 고찰

검출한계 및 회수율 측정

시료에서 검출된 농약 중 GC 분석대상농약 19종과 LC 분석대상 1종의 농약검출한계는 0.002-0.244 mg/kg 이었으며, 회수율은 85.19-134.55%이었다(Table 2).

연도별 검출농약 현황

잔류농약의 연도별 검출 현황을 Table 3에 제시하였다. 2007년에서 2009년의 3년 동안 총 213건의 시료 중 66건의 시료에서 농약이 검출되어 검출률은 31.0%이었으며, 그 중에서 잔류허용기준(MRL)을 초과하는 시료는 8건으로 3.8%의 부적합률을 나타내었다. '07년부터 3년간의 연도별 총 시료수 대비 잔류농약의 검출률은 28.7, 29.4, 40.5%로 매년 증가하

Table 2. Limit of detection (LOD), Recovery (%) and RSD (%) of pesticides detected added to dried jujube

Instrument	Pesticide	Activity	LOD ^{a)} (mg/kg)	Recovery ± SD ^{b)} (%)
GC/ECD	Bifenthrin	Insecticides	0.008	93.08 ± 3.41
	Chlorpyrifos	Insecticides	0.007	103.79 ± 1.23
	Chlorfenapyr	Insecticides	0.019	98.41 ± 2.59
	Cyhalothrin	Insecticides	0.007	93.82 ± 1.41
	Cypermethrin	Insecticides	0.010	113.00 ± 3.24
	Endosulfan - α	Insecticides	0.007	73.49 ± 2.89
	Endosulfan - β	Insecticides	0.008	82.49 ± 2.20
	Endosulfan - sulfate	Insecticides	0.028	96.77 ± 7.20
	Fenvalerate - 1	Insecticides	0.008	108.56 ± 0.64
	Fenvalerate - 2	Insecticides	0.007	88.86 ± 2.06
	Fenpropathrin	Insecticides	0.031	92.75 ± 0.81
	Permethrin	Insecticides	0.003	90.66 ± 0.47
	Pyridalyl	Insecticides	0.016	91.11 ± 0.40
	Fenarimol	Fungicides	0.030	149.34 ± 5.70
	Hexaconazole	Fungicides	0.002	95.91 ± 0.45
	Isoprothiolane	Fungicides	0.244	98.72 ± 1.32
	Kresoxim-methyl	Fungicides	0.007	96.24 ± 2.16
	Procymidone	Fungicides	0.045	99.09 ± 1.18
Tetradifon	Fungicides	0.006	89.46 ± 1.11	
GC/NPD	EPN	Insecticides	0.031	85.19 ± 1.76
	Parathion	Insecticides	0.020	112.71 ± 0.66
	Iprobenfos	Fungicides	0.069	134.55 ± 2.32
HPLC/DAD	Azoxystrobin	Fungicides	0.024	109.29 ± 1.43

^{a)} Limit of detection(LOD) = $3.3 \times \bar{6} / S$ ($\bar{6}$: the mean standard deviation, S : the individual slope)

^{b)} standard deviation

Table 3. Detection ratio and violation ratio of four kind of medicinal plants collected from 2007 to 2009

Medicinal plants	Total No. of sample-tested for 3 years	Year	No. of sample-tested	No. of sample-detected pesticide	Detection ratio (%)	No. of sample detection-violative	Violation ratio (%)
Chinese matrimony vein	82	2007	62	26	41.9	3	4.8
		2008	15	5	33.3	0	0.0
		2009	5	4	80.0	1	20
Jujube	41	2007	8	2	25.0	0	0.0
		2008	21	12	57.1	1	4.8
		2009	12	9	75.0	0	0.0
Maximowiczia chinensis	51	2007	25	2	8.9	1	0.0
		2008	17	1	5.9	0	5.9
		2009	9	0	0.0	1	0.0
Rubi fructus	39	2007	13	1	7.7	0	0.0
		2008	15	2	13.3	0	0.0
		2009	11	2	18.2	0	0.0
Total	213	2007	108	31	28.7	3	2.8
		2008	68	20	29.4	2	2.9
		2009	37	15	40.5	3	8.1
		2007~2009	213	66	31.0	8	3.8

는 추세였으며, MRL을 초과한 부적합률도 2.8, 2.9, 8.1%로서 매년 증가하는 추세를 나타내었다. 농약이 검출된 시료수 대비 MRL을 초과한 부적합시료수 비율은 2007년도 검출 31건 중 3건, 2008년도 검출 20건 중 2건, 2009년도 검출 15건 중 3건으로 각각 9.7와 10.0, 20.0%로서 2009년도가 가장 높았다.

한편 4가지 건조과실류 약용식물별로 농약검출률을 조사

한 결과 매년 공통적으로 건조구기자, 건조대추, 복분자, 오미자의 순으로 높은 검출률을 나타내었다(Table 3). 건조대추는 25.0, 57.1, 75.0%로 증가 추세였고, 건조구기자의 2008년도를 제외하고는 건조구기자와 건조복분자도 연차별로 차이는 있었으나 2009년도에는 각각 80.0와 18.2%가 검출되었다. 한편 오미자는 8.9, 5.9, 0.0%로 감소되는 추세를 보였다. Ko 등(2004)이 수행한 연구에서는 대추는 33.3%, 복분

Table 4. List of detected pesticides from the dried fruits of medicinal plants

Commodity	Total No. of sample	Residue pesticides	No. of residue found	Residue percent (%)	No. of residue found violative	Violative residue percent (%)	Detection range /MRL (mg/kg)
Chinese matrimony vine (dried)	82	Bifenthrin	1	1.2	0	0.0	0.225/1.59
		Cypermethrin	19	23.2	0	0.0	0.112~2.386/5.0
		Cyhalothrin	4	4.9	0	0.0	0.028~0.111/2.0
		Azoxystrobin	2	2.4	2	2.4	0.384~0.659/0.05
		Endosulfan	5	6.1	1	1.2	0.041~0.718/0.2
		Iprobenfos	1	1.2	0	0.0	0.162/0.2
		Chlorpyrifos	6	7.3	0	0.0	0.011~0.411/0.5
		Chlorfenapyr	5	6.1	0	0.0	0.060~0.136/1.6
		Tetradifon	3	3.7	0	0.0	0.026~0.607/3.15
		Permethrin	2	2.4	0	0.0	0.134~0.234/5.0
		Fenvalerate	8	9.8	0	0.0	0.040~0.286/3.0
		Fenpropathrin	2	2.4	0	0.0	0.407~0.712/1.59
		Hexaconazole	1	1.2	0	0.0	0.054/0.3
Pyridalyl	1	1.2	1	1.2	0.409/0.05		
Jujube (dried)	41	Bifenthrin	7	17.1	0	0.0	0.029~0.133/1.10
		Cypermethrin	11	26.8	0	0.0	0.074~1.540/4.6
		Cyhalothrin	3	7.3	0	0.0	0.069~0.275/1.15
		Endosulfan	5	12.2	1	2.4	0.009~0.803/0.2
		Isoprothiolane	1	2.4	0	0.0	0.007/0.05
		Iprobenfos	1	2.4	1	2.4	0.744/0.2
		EPN	1	2.4	1	2.4	0.998/0.2
		Chlorpyrifos	3	7.3	0	0.0	0.044~0.145/0.2
		Chlorfenapyr	1	2.4	0	0.0	0.210/1.15
		Parathion	1	2.4	0	0.0	0.139/0.3
		Fenarimol	1	2.4	0	0.0	0.080/0.7
		Fenvalerate	4	9.8	0	0.0	0.065~0.588/6.9
		Fenpropathrin	1	2.4	0	0.0	0.241/0.5
Procymidone	1	2.4	0	0.0	0.045/11.5		
Hexaconazole	3	7.3	0	0.0	0.028~0.800/1.10		
Maximowiczia chinensis (dried)	51	Kresoximmethyl	1	2.0	0	0.0	0.021/0.1
		Procymidone	3	5.9	1	2.0	0.073~0.204/0.05
Rubi fructus (dried)	36	Cypermethrin	1	2.8	0	0.0	1.900/2.6
		Endosulfan	1	2.8	0	0.0	0.033/1.07
		Kresoxim-methyl	2	5.6	0	0.0	0.051~0.057/1.0
		Tetradifon	1	2.8	0	0.0	0.055/3.0

자는 5.3%의 농약검출률을 보고하였다. Kim 등(2008)은 2002년 대추, 구기자에서의 농약검출을 보고하였으며, 그 중 대추가 73.3%로 검출률이 높았지만, 허용기준 이내로 검출되었다고 보고하였다.

건조과실별 잔류농약 현황 및 검출 수준

건조과실별로 살펴본 농약의 검출현황은 Table 4와 같다. 잔류농약 검출률은 건조구기자 53.0, 건조대추 34.9, 건조복분자 7.6, 건조오미자 4.6% 순이었다.

건조구기자는 82건의 시료에서 35건 검출되었으며 그 중 4건이 MRL을 초과하였다. 검출된 농약은 10종의 살충제와 4종의 살균제로서 cypermethrin이 19건(23.2%), fenvalerate는 8건(9.8%), chlorpyrifos는 6건(7.3%), endosulfan과 chlorfenapyr는 각각 5건씩(6.1%) 검출되었다. 그 농도는 cypermethrin은 0.112-2.386 mg/kg, fenvalerate는 0.040-0.286 mg/kg, chlorpyrifos는 0.011-0.411 mg/kg, chlorfenapyr는 0.060-0.136 mg/kg으로 MRL 미만이었다. MRL을 초과한 농약은 azoxystrobin(MRL 0.05 mg/kg) 0.384-0.659 mg/kg, endosulfan(MRL 0.2 mg/kg) 0.041-0.718 mg/kg, pyridalyl(MRL 0.05 mg/kg) 0.409 mg/kg이 검출되었다.

건조대추에서는 41건의 시료에서 23건 검출되었으며 그 중 3건이 MRL을 초과하였다. 검출된 농약은 10종의 살충제와 5종의 살균제로서 cypermethrin은 11건(26.8%), bifenthrin은 7건(17.1%), endosulfan은 5건(12.2%), fenvalerate 4건(9.8%) 검출되었다. 그 농도는 cypermethrin은 0.074-1.540 mg/kg, bifenthrin은 0.029-0.133 mg/kg, fenvalerate는 0.065-0.588 mg/kg로 MRL 미만이었다. Kim 등(2008)의 연구에서 건조대추에서 fenvalerate 0.1 mg/kg, procymidone 0.02 mg/kg, bifenthrin 0.01 mg/kg으로 검출되었다고 보고한 것과 비교하였을 때 본 연구에서의 검출농도가 더 높은 것을 알 수 있었다. MRL을 초과한 농약 중 endosulfan(MRL 0.2 mg/kg) 0.009-0.803 mg/kg, iprobenfos(MRL 0.2 mg/kg) 0.744 mg/kg, EPN(MRL 0.2 mg/kg) 0.998 mg/kg이 검출되었다.

건조오미자는 51건의 시료에서 3건 검출되었으며 그 중 1건이 허용기준을 초과하였다. 검출된 농약은 살균제 procymidone과 kresoxim-methyl 2종의 농약이 검출되었다. Procymidone은 3건(5.9%), kresoxim-methyl이 1건(2.0%) 검출되었다. 그 농도는 kresoxim-methyl은 0.021 mg/kg로 허용기준 이내로 검출되었으나, procymidone(MRL 0.05 mg/kg)은 0.073-0.204 mg/kg로 허용기준 범위를 초과하여 1건 부적합을 보였다.

건조복분자는 39건의 시료에서 5건 검출이 있었으나 허용

기준을 초과하지는 않았다. 검출된 농약은 살균제 2종과 살충제 2종의 농약이 검출되었다. Kresoxim-methyl은 2건(5.6%), cypermethrin, endosulfan, tetradifon이 각각 1건씩 검출(2.8%)되었다. kresoxim-methyl은 0.051~0.057 mg/kg, cypermethrin 1.900 mg/kg, endosulfan 0.033 mg/kg, tetradifon 0.055 mg/kg로 검출되었다. 한편 Ko 등(2004)이 복분자에서 검출된 것으로 보고한 chlorpyrifos와 tetramethrin은 본 연구에서는 검출되지 않았다.

건조과실별 잔류허용기준을 초과한 농약의 검출농도는 MRL보다 몇 배이상 높은 농도로 초과된 것을 알 수 있었다. 또한 한약재의 건조과정에서 회수율이 0.1%(오 등, 2004)라는 점을 감안할 때 농약살포시의 농도가 상당히 높았다는 것을 추측할 수 있었다. 또한, 검출된 농약은 각종 과실류에 광범위하게 사용할 수 있는 농약들이 다수 검출된 것을 알 수 있었다.

농약별 잔류실태 및 검출 수준

건조과실류 중 검출된 농약성분별 검출 빈도는 Table 5와 같다. 전체 20종의 농약이 검출되었으며, cypermethrin 31회, fenvalerate 12회, endosulfan 11회 chlorpyrifos 9회, bifenthrin 8회 순으로 검출이 높았다. MRL을 초과한 농약은 6종으로 endosulfan 2회(25.0%), azoxystrobin 2회(25.0%), EPN, pyridalyl, iprobenfos, procymidone 각각 1회씩(12.5%) 허용기준을 초과하였다. 검출된 농약 중 cypermethrin, endosulfan, fenvalerate, parathion 등 8종의 농약은 내분비계 장애추정농약물질(Lee 등, 2004)로 분류되어 있다. 이들의 계열별 분포를 보면 피레스로이드계 농약(25%), 유기인계 농약(25%), 유기염소계 농약(10%), 디카르복시미드계 농약(5%), 기타계열 농약(35%)을 나타냈는데, 이중 피레스로이드계, 유기인계, 유기염소계 살충제가 높은 비율을 보였다.

피레스로이드계 농약인 cypermethrin, cyhalothrin은 구기자에서 열점박이 잎벌레를 살충하는 농약으로 사용가능한 농약으로 등록 되어있다. 그러나 미등록된 농약으로서 대추나 복분자 등에서 검출이 확인됨으로써 다른 건조농산물에도 광범위하게 사용되고 있다는 것을 알 수 있었다. Cypermethrin은 0.074 - 2.386 mg/kg, cyhalothrin은 0.028 - 0.750 mg/kg으로 허용기준을 초과하지는 않았다. 유기인계 농약은 EPN, parathion, iprobenfos, chlorpyrifos가 검출되었다.

유기인계 농약은 지속성이 적어 비교적 쉽게 분해되므로 잔류의 위험이 낮은 것에 반해 인·축에 대한 독성이 강하다. EPN과 iprobenfos는 대추에 사용 미등록된 농약으로 검출농도는 EPN(MRL 0.2 mg/kg) 0.99 mg/kg, iprobenfos(MRL 0.2 mg/kg) 0.744 mg/kg로 상당히 높은 농도로 허용기준을

Table 5. Lists of pesticide residues detected from the dried fruits of medicinal plants

	Pesticides	No. of residue found	No. of residue found violative	Means (mg/kg) ± SD ^{a)}
1	Bifenthrin	8	0	0.004 ± 0.024
2	Cypermethrin	31	0	0.083 ± 0.289
3	Cyhalothrin	7	0	0.004 ± 0.027
4	Endosulfan	11	2	0.012 ± 0.082
5	EPN	1	1	0.005 ± 0.068
6	Chlorpyrifos	9	0	0.006 ± 0.035
7	Chlorfenapyr	6	0	0.003 ± 0.021
8	Parathion	1	0	0.001 ± 0.010
9	Permethrin	2	0	0.002 ± 0.018
10	Fenvalerate	12	0	0.012 ± 0.066
11	Fenpropathrin	3	0	0.006 ± 0.058
12	Hexaconazole	4	0	0.005 ± 0.055
13	Pyridalyl	1	1	0.002 ± 0.028
14	Azoxystrobin	2	2	0.005 ± 0.052
15	Isoprothiolan	1	0	0.000 ± 0.000
16	Iprobenfos	2	1	0.004 ± 0.052
17	Kresoxim-methyl	3	0	0.002 ± 0.015
18	Tetradifon	4	0	0.004 ± 0.042
19	Fenarimol	1	0	0.000 ± 0.005
20	Procymidone	4	1	0.002 ± 0.020

^{a)} standard deviation

초과하였다. 또한 EPN은 본 연구에서 대추에서만 검출되었지만, Ko 등(2004)의 연구에서는 대추, 애엽, 오미자, 구기자, 진피, 천궁 등에서도 검출되었다고 보고하였다.

유기염소계 농약은 화학적으로 반응성이 낮은 구조로 안정성이 상당히 높아 환경 중에 오래 잔류되는 것이 가장 큰 문제의 농약으로 endosulfan이 검출되었다. endosulfan(MRL 0.2 mg/kg)은 0.009~0.803 mg/kg으로 허용기준을 초과하였다.

Dicarboximide 농약인 procymidone은 주로 과실류의 잎마름병과 잿빛곰팡이병의 방제에 사용되는 살균제로서 건조대추와 건조오미자에서 0.045-0.204 mg/kg으로 4회 검출과 1회 허용기준을 초과하였다.

원산지별 잔류실태

원산지별 검출 비율은 국내산 140건 중 62건 시료에서 검출되어 44.3%이었으며, 수입산 73건 중 6건이 검출된 8.2%로 국내산에서 높게 검출되었다. 잔류허용기준을 초과한 건수는 국내산에서만 8건이 초과하였다. 수입품은 중국산과 북한산이었으며, 중국산에서만 검출되었다.

국내산에서 검출된 농약은 전체 20종의 농약이 검출되었으며, cypermethrin 30회, endosulfan 11회, chlorpyrifos 9회, bifenthrin 7회 순으로 검출되었다. 반면 수입산은 4종의 농약이 검출되었으며, fenvalerat가 4회, cyhalothrin, permethrin, 그리고 kresoxim-methyl이 각각 1회씩 검출되었다(Table 6).

건조 대추의 위해성 평가

건조 과실류의 잔류농약을 분석한 후, 건조대추에서 검출된 각 농약별 잔류량을 이용하여 EDI를 구한 후 ADI와 비교하여 잔류농약에 의한 위해성을 추정 평가하였다. 2007년~2009년도에 대한 위해성 추정 평가는 Table 7과 같다.

건조대추에서 검출된 각 농약별 위해지수(Risk index, RI)는 2007년에는 0.0001-0.0021%, 2008년에는 0.0001-0.0081%, 2009년에는 0.0001-0.0057%로 나타났다. 검출빈도가 높았던 농약 cypermethrin은 0.0000-0.0006%, endosulfan은 0.0001-0.0021%, fenvalerate은 0.0004-0.0007%, hexaconazole은 0.0000-0.0028%로 나타났다.

Kim 등(2008)이 2007년에 대추에서 잔류농약 위해성을 평

Table 6. Lists of pesticide residues detected according to producing area

Pesticides	Domestic		Imported	
	No. of sample detected	Detection range (mg/kg)	No. of sample detected	Detection range (mg/kg)
Bifenthrin	7	0.018~0.225	-	-
Cypermethrin	30	0.074~2.386	-	-
Cyhalothrin	6	0.063~0.275	1	0.028
Endosulfan	11	0.009~0.803	-	-
EPN	1	0.998	-	-
Chlorpyrifos	9	0.011~0.411	-	-
Chlorfenapyr	6	0.030~0.210	-	-
Parathion	1	0.139	-	-
Permethrin	1	0.234	1	0.134
Fenvalerate	1	0.040~0.588	4	0.054~0.131
Fenpropathrin	3	0.241~0.712	-	-
Hexaconazole	4	0.028~0.800	-	-
Pyridalyl	1	0.409	-	-
Azoxystrobin	2	0.384~0.659	-	-
Isoprothiolan	1	0.007	-	-
Iprobenfos	2	0.162~0.744	-	-
Kresoxim-methyl	2	0.021~0.151	1	0.157
Tetradifon	4	0.026~0.607	-	-
Fenarimol	1	0.080	-	-
Procymidone	3	0.045~0.204	-	-

Table 7. Safety assessment of pesticides residues in dried jujube in 2007 ~ 2009

Pesticide	ADI ⁽¹⁾	2007		2008		2009	
		EDI ⁽²⁾	%ADI ⁽³⁾	EDI	%ADI	EDI	%ADI
Bifenthrin	1100	0.0004	0.0000	0.0025	0.0002	0.0016	0.0001
Cypermethrin	2750	0.0005	0.0000	0.0157	0.0006	0.0070	0.0003
Cyhalothrin	1100	0.0012	0.0001	0.0004	0.0000	0.0045	0.0004
Endosulfan	330	0.0004	0.0001	0.0012	0.0004	0.0070	0.0021
EPN	77 ⁽⁴⁾	0.0016	0.0020	0.0062	0.0081	0.0016	0.0020
Chlorpyrifos	550	0.0004	0.0001	0.0006	0.0001	0.0019	0.0003
Chlorfenapyr	1430 ⁽⁴⁾	0.0010	0.0001	0.0019	0.0001	0.0010	0.0001
Parathion	220	0.0026	0.0012	0.0010	0.0005	0.0010	0.0005
Permethrin	2750	0.0002	0.0000	0.002	0.0000	0.0002	0.0000
Fenvalerate	1100	0.0004	0.0000	0.0033	0.0003	0.0076	0.0007
Fenpropathrin	1650	0.0044	0.0003	0.0016	0.0001	0.0016	0.0001
Hexaconazole	275	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0077	0.0028
Pyridalyl	1540	0.0008	0.0001	0.0008	0.0001	0.0008	0.0001
Azoxystrobin	11000	0.0012	0.0000	0.0012	0.0000	0.0012	0.0000
Isoprothiolan	880 ⁽⁴⁾	0.0122	0.0014	0.0122	0.0014	0.0122	0.0014
Iprobenfos	165 ⁽⁴⁾	0.0035	0.0021	0.0035	0.0021	0.0094	0.0057
Kresoxim-methyl	22000	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000
Tetradifon	3300 ⁽⁴⁾	0.0003	0.0000	0.0003	0.0000	0.0003	0.0000
Fenarimol	550	0.0015	0.0003	0.0018	0.0003	0.0015	0.0003
Procymidone	5500	0.0023	0.0000	0.0023	0.0000	0.0024	0.0000

¹⁾ Acceptable Daily Intake ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{person}$) = ADI ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{person}$) \times 55 kg (Korean average body weight)

²⁾ Estimated Daily Intake amount ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{person}$) = pesticide residue average concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$) \times daily food intake amount (kg/day/person)

pesticide residue average concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$) = {(number of sample below LOD \times 1/2 LOD) + Σ (detected concentration)} / number of total samples

³⁾ %ADI (risk index) = EDI/ADI \times 100

⁴⁾ Japan ADI \times 55 Kg

가한 결과 RI는 fenitrothion이 0.2000, fenvalerate 0.0500, pyridaben 0.2000, teflubenzuron 0.1000%로 안전하다고 보고하였다. Lee 등(2008)의 연구에서도 cyhalothrin이 포도에서 0.0051, azoxystrobin과 fenpropathrin이 토마토에서 0.0013, 0.0362%로 안전하다고 보고하였다.

본 연구에서 검출농약이 잔류하는 건조대추의 섭취로 인체에 유입될 EDI로 평가된 위해지수는 각 농약별 위해성 평가는 %ADI 값이 모두가 0.1% 이하로 나타나서 인체 위해도는 낮은 것으로 판단되었고 다른 연구결과 보다 더 낮은 값을 보였다.

감사의 글

본 연구는 서울시 보건환경연구원 강북농수산물검사소의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

Chol S. K. (1998) A study on Development and Utilization of Medicinal Resource Plant in Korea, Proceeding Inst. Agr. Res. Util. Symposium for 50th Anniversary GSNU. pp. 25-33.

Choi Y. H., S. K. Park, T. H. Cho, K. T. Ha, H. J. Seung, S. J. Kim, K. A. Lee, J. I. Jang, H. B. Jo and B. H. Choi (2008) Pesticide Residues in Medicinal Herbs, Report of Seoul Institute of Health and Enviroment. 44:70~85.

Douglas, M. and Considine, P.E.C. (1982) Foods and food production encyclopeda. pp. 1047.

EPA(1993) Guideline for exposure assessment. United States Environmental Protection Agency.

Kim M. R., M. A. Na, W. Y. Jung, C. S. Kim, N. K. Sun, E. C. Seo, E. M. Lee, Y. G. Park, J. A. Byun, J. H. Eom, R. S. Jung and J. H. Lee (2008) Monitoring of Pesticide Residues in Special Products. The Korean Journal of Pesitcide Science. 12(4) :323~334.

Ko S. K., H. I. Seung, J. M. Lee, Y. J. Hong, I. S. Yu and H. G. Kang (2004) Monitering of pesticide residues in commercial herbal medicines(II). Report of Seoul Institute of Health and Enviroment 40:231~241.

Lee E. Y., H. H. Noh, Y. S. Park, K. W. Kang, S. Y. Jo, S. R. Lee, I. Y. Park, T. H. Kim, Y. D. Jin and K. S. Kyung (2008) Monitoring of Pesticide Residues in Agricultural Products Collected from Markets in Cheongju and Jeonju. The Korean Jouranal of Pesticide Science. 12(4):357~362.

Lee H. C., B. C. Lee, S. D. Kim, S. W. Pail, S. S. Lee, K. S. Lee and S. M. Kim (2008) Changes in Composition of Gugija (*Lycii Fructus*) Species According to Harvest Time. Korean J. Medicinal Crop Sci. 16(5):306~312.

Lee J. B., J. S. Shin, H. D. Lee, M. H. Jeong, A. S. You and K. Y. Kang (2004) Risk Assessment for Estrogenic Effect of The Suspected Endocrine Disrupting Pesticides. The Korean Journal of Pesitcide Science. 8(2):95~102.

Lee S. M., M. L. Papatkakis, C. F. Hsiaoming, G. F. Hunter and J. E. Carr (1991) Multipesticide residue method for fruits and vegetables. Fresenius J. Anal. Chem. 339:376~389.

Moon G. S. (1991) Constituents and uses of medicinal herbs, Ilweolseogak, Seoul, pp. 310~311.

Park J. H. (2005) A Study on marketing and Improvement of Medicinal Herbs.

Park H. K., B. P. Chung (2009) A Trend Analysis of Herbal Crop Inustry. The korean society of breeding science. 41(1): 36.

국립환경연구원 (1999) 내분비계 장애물질 이해와 대응.

김동철 (1990) 농약사용실태와 사용상의 문제점. 식물보호연구. 5:72~75.

김중석 (2000) 신중국한의학, 유성출판사, 한국, pp. 154~155.

농림수산식품부 (2008) 식품 중 농약 잔류허용 기준 및 현황. pp. 43.

박용근 (1993) 대추의 성분특성과 가공제품 개발. 식품기술 6(2):32~36.

배기환 (2000) 한국의 약용식물, 교학사, 한국, pp. 127~129.

백승연, 민두식 (1969) 우량대추나무의 선발증식 및 가공시험. 문교부 연구보고서.

보건복지부 (2005) 국민영양조사보고서.

유인실 (2006) 약용식물의 중금속 및 잔류농약 분석, 단국대학교박사학위논문.

식품의약품안전청 (2008) 식품공전. 문명사.

오창환, 송석호, 윤종국, 고성림, 김태화, 박종세, 강인호, 이종필, 박주영, 성락선, 장승엽, 제금련, 이송득 (2004) 한약재의 건조 및 탕액 조제에 따른 농약의 잔류 변화 연구. 한국농약과학회 학술 발표대회초록논문집. pp. 80.

유태종 (1976) 식품카르테. 박명사. pp. 89.

정태현 (1974) 한국식물도감. 교역사. 상권 pp. 134.

최중욱 (1976) 현대 한방 약리학. 행림서원. pp. 89.

한대석 (1988) 생약학, 동명사, 한국, pp. 288~289

약용건조과실류의 잔류농약분석

이경아* · 강성태¹ · 김옥희 · 박성규 · 하광태 · 최영희 · 조한빈 · 최병현

서울시보건환경연구원 강북검사소, ¹서울과학기술대학교 식품공학과

요 약 2007~2009년 서울 강북지역에서 유통되고 있는 건조과실류 4종류에 대하여 전체 213건의 시료를 수거하여 잔류농약을 분석하였다. 20종의 농약이 검출되었으며 66건(31.0%)의 시료에서 농약이 검출되었고, 8건(3.8%)의 시료에서 잔류허용기준을 초과하였다. 농약성분별 검출 빈도는 cypermethrin, fenvalerate, endosulfan, chlorpyrifos, bifenthrin 순이었다. 농약계열별 분포로는 피레스로이드계, 유기인계, 유기염소계, 디카르복시미드계 농약 순으로 검출이 높았다. 작물별 구기자(53.0%), 대추(34.9%), 복분자(7.6%), 오미자(4.6%) 순으로 검출률을 보였다. 본 연구에서 검출농약이 잔류하는 건조대추의 섭취로 인체에 유입될 일일 섭취 추정량으로 평가된 위해지수는 각 농약별 위해성 평가는 %ADI 값이 모두가 0.0001~0.0081%로서 인체 위해도는 낮은 것으로 판단되었다.

색인어 잔류농약, 위해성평가, 건조대추
