

식육가공품 및 유가공품 중 성장보조제 모니터링

장승은*, 송성민, 황경화, 김지선, 임윤선, 한영선, 허명제
인천보건환경연구원 식품분석과

Monitoring of Growth Supplements in Meat processed products and Dairy Products

Seung-Eun Jang*, Sung-Min Song, Kyoung-Hwa Whang, Ji-Sun Kim, Yun-Sun Im,
Young-Sun Han, Myoung-Je, Heo

Division of Food Analysis, Incheon Research Institute of Public Health and Environment

Abstract

This study was conducted to monitor growth supplements in food products. Various growth supplements were examined including trenbolone acetate, zeranol, estradiol-17 β , testosterone, diethylstilbestrol, hexestrol, dienestrol, altranogest, progesterone, medroxyprogesterone acetate, melengestrol acetate, zilpaterol, ractopamine, clenbuterol in meat processed products and dairy products. Residues were detected in 12(8.7 %) samples out of 126(91.3 %) samples. Among the products examined, progesterone was detected in 11 meat processed products and 1 processed dairy product. The detection level was 0.861 ~ 5.533 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in processed meat products and 8.362 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in dairy product. Progesterone detected as a result of monitoring is an endogenous natural hormone that is not harmful to the human. As monitoring results, it was found that 14 kinds of growth supplements were safe, but it is judged that continued attention is needed in the future.

Key words : Growth supplements, Meat processed products, Dairy products, Progesterone

I. 서론

소득의 증대와 함께 식생활 수준의 향상은 육류 등 단백질 식품에 대한 소비를 촉진시켰고, 가축 및 가금류의 대량생산을 위한 동물용의약품의 사용 또한 꾸준히 증가하고 있는 실정이다(Shin HC., 2005). 동물용의약품의 과다 사용 문제는 궁극적으로 동물용의약품의 식품 내 잔류문제를 유발한다. 축수산물에 동물용의약품을 투여하였을 경우 휴약 기간이 경과한 후에 출하·도축해야 하며 이를 준수하지 않을 경우 동물용의약품이 잔류하게 되는데 식품 내 잔류된 동물용의약품은 비록 극소량이라고 하더라도 사람이 섭취하였을 경우, 인체 내성률 증가로 이어져 사람의 질병 치료를 어렵게 만들 수 있다(Song S.O. et al., 1994). 따라서 미국, 유럽연합(EU)을 비롯한 세계 주요 국가는 물론 국제식품규격위원회(CODEX) 등에서 최대잔류허용기준치(MRL, maximum residue level)를 설정하여 규제하고 있으며, 국내에서는 현재(2020년 8월) 195종의 동물용의약품에 대한 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있다(식품의약품안전처, 2020).

위와 같이 원료식육에 대한 잔류동물용의약품에 대한 엄격한 관리는 이루어지고 있지만, 2차로 가공되는 식육가공품 및 유가공품에 대한 실태 조사는 부재한 상황이어서 이에 본 연구에서는 인천지역에서 유통·판매되고 있는 식육가공품 및 유가공품에 대하여 잔류동물용의약품 중 성장보조제 14종에 대한 사용실태를 모니터링 하였다.

II. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 실험 재료

2.1.1. 실험 재료

2019년 1월부터 11월까지 인천 관내에서 유통·판매되고 있는 식육가공품 및 유가공품 138건에 대해 성장보조제 14종을 분석하였고, 분석대상 가공품의 분류는 (Table 1)과 같다.

Table 1. Sample list of growth supplements analysis

Food type	No. of sample	Group
Meat processed products	91	Processed products containing meat(30)
		Sausage(17)
		Seasoned meat(14)
		Ham(12)
		Meat extract processed product(9)
		Bacon(5)
		Crushed processed meat(3)
		Dried and stored meat(1)
		Processed milk(26)
Dairy products	47	Fermented milk(12)
		Milk(6)
		Butter(1)
		Processed milk cream(1)
		Powdered milk(1)

2.1.2. 표준품 및 시약

표준품으로 초산트렌볼론(trenbolone acetate), 제라놀(zeranol), 에스트라디올(estradiol-17 β), 테스토스테론(testosterone), 디에틸stil베스트롤(diethylstilbestrol), 헥스트롤(hexestrol), 디에네스트롤(dienestrol), 알트레노제스트(altranogest), 프로게스테론(progesterone), 초산메드록시프로게스테론(medroxyprogesterone acetate), 초산멜렌게스트롤(melengestrol acetate), 질파테롤(zilpaterol), 락토파민(ractopamine hydrochloride), 클렌부테롤(denbuterol hydrochloride)은 sigma사 제품을 사용하였다. 시료의 전처리 및 분석용 시약으로 사용된 아세트산나트륨, 아세트산, 과염소산, 수산화나트륨, 에틸아세테이트, 개미산은 junsei사에서, 불화암모늄, β -글루쿠로니다제/아릴설파제는 sigma사, PSA는 agilent사, 아세토니트릴, 메탄올은 J.T.Baker사 제품을 사용하였다.

2.2. 사용 기기 및 분석조건

시료의 전처리를 위해서 원심분리기(Hanil Science Industrial, Korea), 질소농축기(Caliper life Sci, USA)를 사용하였다. 시료의 분석장비로

는 고속액체크로마토그래프(High Performance Liquid Chromatograph)는 Shiseido Nanospce SI-2(Shiseido, Japan)를 사용하였으며, 질량분석기(tandem mass spectrometer)는 Thermo TSQ Endura(Thermo Fisher Scientific, USA)를 사용하였다. 해당 성장보조제의 분석조건은 (Table. 2-4)와 같다.

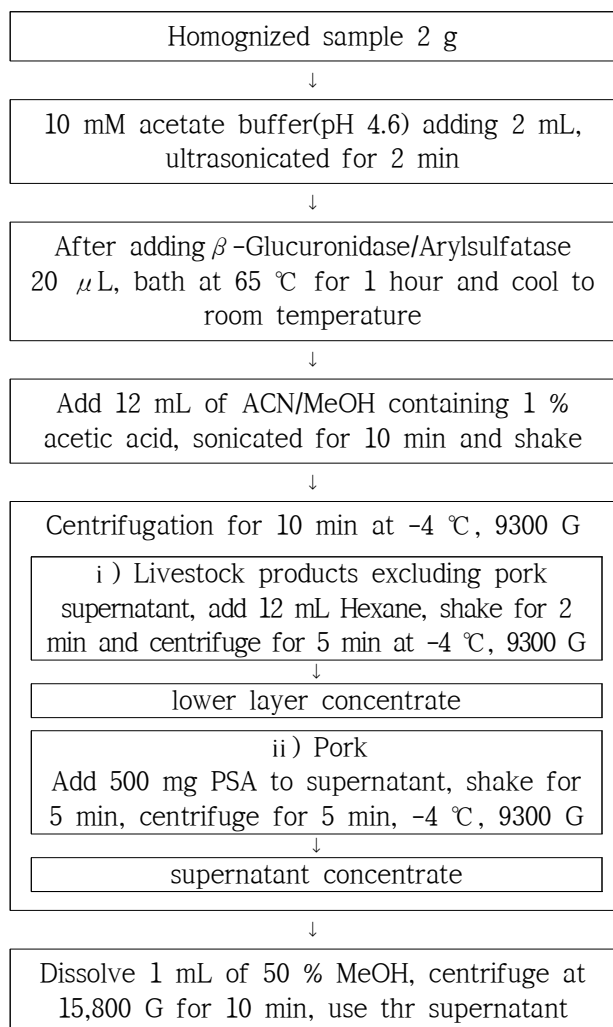


Fig. 1. Sample Preparation of growth supplements for 11type

2.3 시료의 전처리

식품공전 식품 중 잔류동물용의약품 제7.8.3.12 및 8.3.46의 분석법(식품의약품안전처, 2019)에 제시된 시험방법을 사용하여 전처리 작업 후 검사하였다.

초산트렌볼론, 제라놀, 에스트라디올, 테스토스테론, 디에틸스틸베스트롤, 헥스트롤, 디에네스트롤, 알트레노제스트, 프로게스테론, 초산메드록시프로게스테론, 초산멜렌게스트롤에 대해서는 (Fig. 1)을 사용했으며, 질파테롤, 락토파민, 클렌부테롤은 (Fig. 2)를 사용하였다.

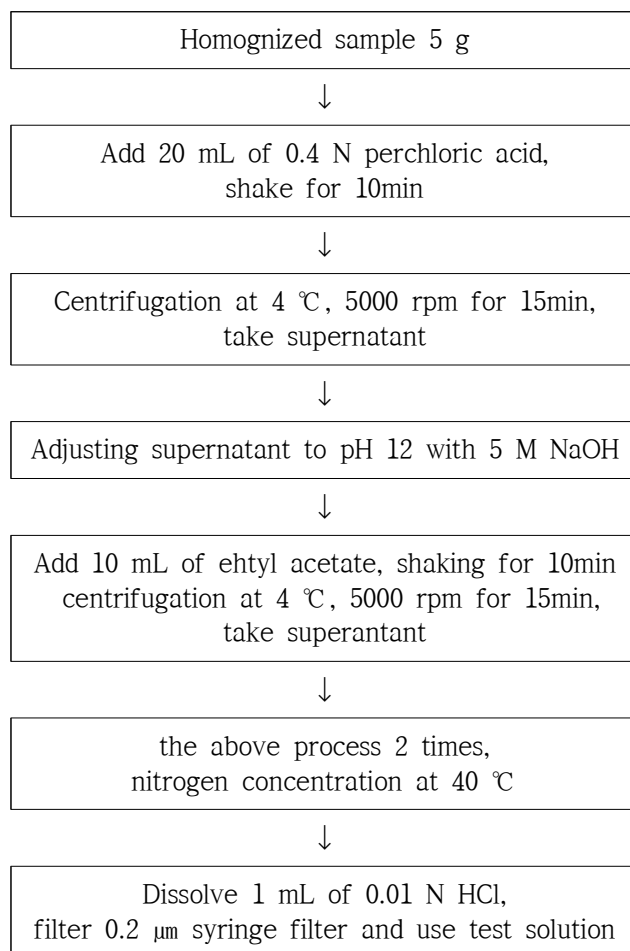


Fig. 2. Sample Preparation of growth supplements for 3type

Table 2. Analytical conditions of trenbolone acetate, zeranol, estradiol-17 β , testosterone, diethylstilbestrol, hexestrol, dienesrol, altrenogest, progesterone, medroxyprogesterone acetate, melengestrol acetate by HPLC-ESI-MS/MS

Parameter	Conditions																					
HPLC	Shiseido Nanospace SI-2																					
Column	CapcellCoreADME C18(2.1 mm ID×150 mm, 2.7 μm)																					
Mobile phase	Solvent A : 0.1mM Ammonium bifluoride Solvent B : Methanol																					
	<table><tr><td>Time(min)</td><td>0</td><td>0.5</td><td>7.0</td><td>11.0</td><td>11.1</td><td>15.0</td></tr><tr><td>A(%)</td><td>50</td><td>50</td><td>2</td><td>2</td><td>50</td><td>50</td></tr><tr><td>B(%)</td><td>50</td><td>50</td><td>98</td><td>98</td><td>50</td><td>50</td></tr></table>	Time(min)	0	0.5	7.0	11.0	11.1	15.0	A(%)	50	50	2	2	50	50	B(%)	50	50	98	98	50	50
Time(min)	0	0.5	7.0	11.0	11.1	15.0																
A(%)	50	50	2	2	50	50																
B(%)	50	50	98	98	50	50																
Oven temperature	40 ℃																					
Flow rate	300 μL/min																					
Ingection volume	5 μL																					
Mass Spectrometry	Themo TSQ Endura																					
Spray Voltage	Positive Ion 4500 V Negative Ion 3100 V																					
Sheath Gas	40 Arb																					
Aux Gas	10 Arb																					
Sweep Gas	1 Arb																					
Vaporizer Temperature	325 ℃																					

Table 3. Analytical conditions of zilpaterol, ractopamine, clenbuterol by HPLC-ESI-MS/MS

Parameter	Conditions																					
HPLC	Shiseido Nanospace SI-2																					
Column	CapcellCoreADME C18(2.1 mm ID×150 mm, 2.7 μm)																					
Mobile phase	Solvent A : 0.1% fomic acid in water Solvent B : 0.1% fomic acid in Acetonitrile																					
	<table><tr><td>Time(min)</td><td>0</td><td>2.0</td><td>8.0</td><td>11.0</td><td>11.1</td><td>15.0</td></tr><tr><td>A(%)</td><td>100</td><td>100</td><td>0</td><td>0</td><td>100</td><td>100</td></tr><tr><td>B(%)</td><td>0</td><td>0</td><td>100</td><td>100</td><td>0</td><td>0</td></tr></table>	Time(min)	0	2.0	8.0	11.0	11.1	15.0	A(%)	100	100	0	0	100	100	B(%)	0	0	100	100	0	0
Time(min)	0	2.0	8.0	11.0	11.1	15.0																
A(%)	100	100	0	0	100	100																
B(%)	0	0	100	100	0	0																
Oven temperature	40 ℃																					
Flow rate	200 μL/min																					
Ingection volume	5 μL																					
Mass Spectrometry	Themo TSQ Endura																					
Spray Voltage	Positive Ion 4500 V Negative Ion 3100 V																					
Sheath Gas	40 Arb																					
Aux Gas	10 Arb																					
Sweep Gas	1 Arb																					
Vaporizer Temp	325 ℃																					

Table 4. HPLC-ESI-MS/MS parameters for detection of compounds

compound	Ionization mode	RT (min)	Precursor ion(m/z)	Product ion(m/z)	Collision energy(V)
trenbolone acetate	Positive	8.78	271.175	165, 199, 253	31, 23, 16
zeranol	Negative	5.85	321.100	259, 277, 303	24, 22, 21
estradiol-17 β	Negative	5.97	271.050	143, 145, 183	54, 40, 41
testosterone	Positive	6.10	289.225	79, 97, 109	38, 23, 26
diethylstilbestrol	Negative	6.38	267.150	222, 237, 251	35, 29, 25
hexestrol	Negative	6.40	268.950	119, 133, 133	36, 18, 15
dienestrol	Negative	6.43	265.150	93, 221, 249	27, 27, 26
altrenogest	Positive	7.03	311.125	227, 268, 293	23, 15, 16
progesterone	Positive	7.04	315.225	97, 109, 297	23, 26, 16
medroxyprogesterone acetate	Positive	7.14	387.225	123, 327	28, 14
melengestrol acetate	Positive	7.41	397.250	221, 279, 337	41, 21, 14
zilpaterol	Positive	6.04	262.175	185, 244	25, 13
ractopamine	Positive	6.85	302.000	107, 284	32, 12
clenbuterol	Positive	7.25	277.100	203, 259	17, 10

III. 결과 및 고찰

인천 관내에서 유통·판매되는 식육가공품 및 유가공품에 138건 대하여 성장보조제 14종에 대해 검사한 결과 대부분의 시료에서는 불검출(126건, 91.3 %)이었고, 12건(8.7 %)에서 성장보조제가 검출되었다. 검출된 성장보조제는 프로게스테론으로 검출내역은 (Table. 5)와 같고, 검출된 시료의 HPLC MS/MS mass fragment는 (Fig. 3)으로 나타내었다.

검사한 동물용의약품 중 성장보조제 14종에 대한 잔류허용기준은 (Table. 6)과 같다. 그러나 (Table. 6)의 잔류허용기준은 원료 식육에 대한

기준으로 가공식품에서 검출 시 가공식품 중 원료의 함유량을 고려하여 그 기준을 적용하여야 한다.

모니터링 결과 검출된 프로게스테론은 내인성호르몬으로 자궁에 작용하여 수정란의 착상 및 임신유지의 기능을 발휘하며, 생체의 성장과 발육에 매우 밀접한 관계가 있는 성장보조제이지만, 제 32차 FAO/WHO 합동식품첨가물 전문위원회(1982. 6.)에서 성장촉진용 호르몬 중 내인성 천연호르몬(프로게스테론, 테스토스테론, 에스트라디올)은 사람에서의 일일섭취허용량과 축산물 중 잔류허용기준을 설정할 필요가 없다고 결정하여(이명현, 2003) 우리나라뿐만 아니라

미국, 일본에서도 잔류허용 기준이 설정되어 있지 않다.

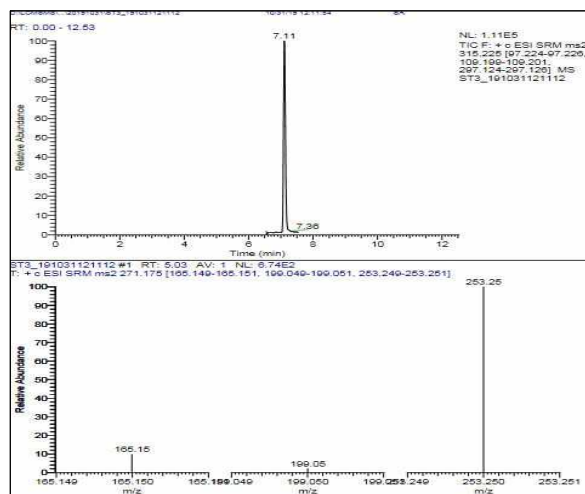
이상의 결과를 종합해 볼 때 인천 관내 유통되는 식육가공품 및 유가공품 중 내인성 호르몬 제외에 성장보조제는 검출되지 않아 안전한 것으로 나타났다.

하지만 소비자의 라이프 스타일 변화로 인한 가정간편식이 증가로 식육가공품 및 유가공품의 소비가 증가되고 있으므로 그에 대한 지속적인 관심이 필요할 것으로 판단한다.

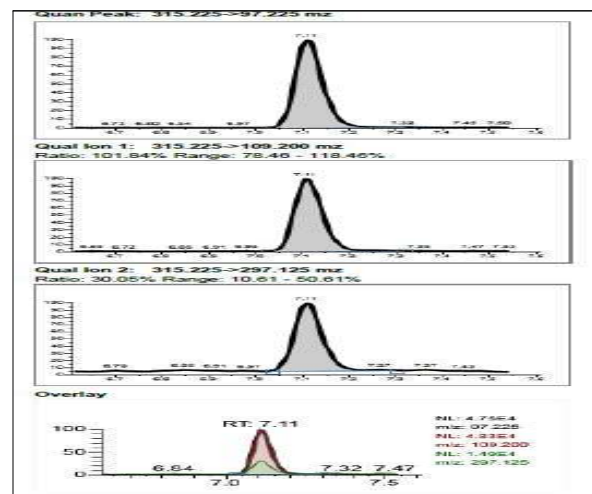
Table 5. Results of detection number of growth supplements in samples

(unit:ug/kg)

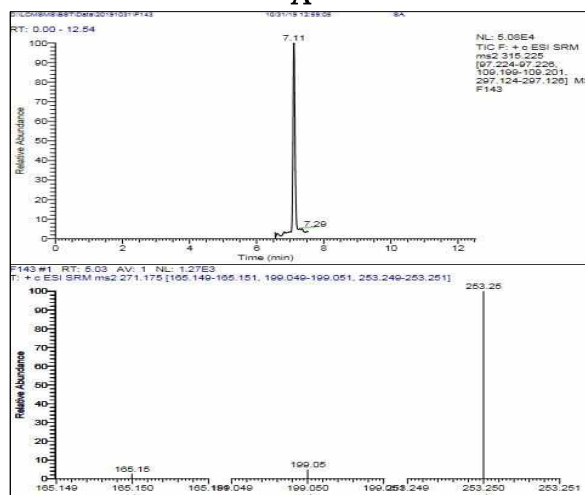
sample	Meat processed products			Dairy products
	processed products containing meat	meat extract processed product	sausage	powdered milk
progesteron	6	5	1	1
	0.861 ~ 4.289	0.632 ~ 2.008	5.533	8.362



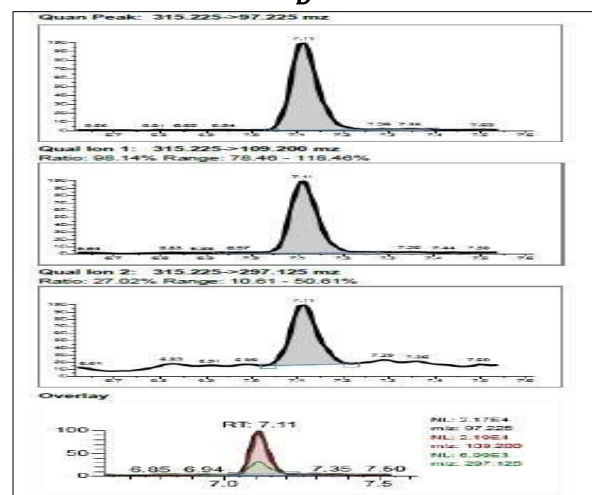
A



B



C



D

Fig. 3. Chromatogram of standard progesterone level of 50 µg/kg(A,B) and progesterone detected in meat extract processed product(C,D) using HPLC MS/MS

Table 6. MRL for growth supplements of veterinary drugs.

(unit : mg/kg)

growth supplement	Korea	USA	Janpan
diethylstilbestrol			
medroxyprogesterone acetate		N.D	
clenbuterol			
ractopamine	cattle muscle 0.01 cattle liver 0.04	cattle muscle 0.03 cattle liver 0.09	cattle muscle 0.01 cattle liver 0.04
zilpaterol	cattle muscle 0.001 cattle liver 0.005	cattle muscle 0.01 cattle liver 0.012	cattle muscle 0.01 cattle liver 0.01
zeranol	cattle muscle 0.002 cattle liver 0.01	sheep muscle 0.02	cattle muscle 0.002 cattle liver 0.01
melengestrol acetate	cattle muscle 0.001 cattle liver 0.01	cattle fat 0.025	cattle muscle 0.001 cattle liver 0.01
trenbolone acetate	cattle muscle 0.002	-	cattle muscle 0.002 cattle liver 0.01
altrenogest	pig muscle 0.0005 pig liver 0.003	pig muscle 0.01 pig liver 0.04	pig muscle 0.001 pig liver 0.004
estradiol-17 β			
testosterone		No need to standard	
progesterone			
dienestrol			
hexestrol		N.D	

IV. 결 론

식육가공품 및 유가공품 138건에 대하여 성장보조제 14종(초산트렌볼론, 제라놀, 에스트라디올, 테스토스테론, 디에틸stil베스트롤, 헥스트롤, 디에네스트롤, 알트레노제스트, 프로게스테론, 초산메드록시프로게스테론, 초산멜렌게스트롤, 질파테롤, 락토파민, 클렌부테롤)에 대한 모니터링을 실시한 결과 126건(91.3%)은 조사대상 성장보조제가 불검출 되었고, 12건(8.7%)의 시료에서는 프로게스테론이 검출되었으나 내인성호르몬으로 인체에 유해하지 않아 안전한 것으로 나타났다.

IV. 참 고 문 헌

1. Shin, H.C.,(2005) Survey of veterinary drugs. The Annual Report of KFDA, 9, 438-429.
2. Song, S.O., Cho, M.H., Shin, K.S., Lee, M.H., Ryu, P.D., Jeong, B.G., Lee, S.W. and Lee, H.G.(1994). Korea Journal of Veterinary public Health, 18, 343-352.
3. 식품의약품안전처(2020). 식품공전 별표 5. 563-608.
4. 식품의약품안전처(2019). 식품공전 시험법 III. 1420-1426, 1531-1534.
5. 이명현(2003). 가축성장촉진용 호르몬제제의 개요와 사용현황. 대한수의사회지, 39, 351-360.