

『2022년 삼산농산물검사소 연구사업』최종 보고서

한약재 기준규격 외 잔류농약 실태조사

요 약

- 유통 한약재의 기준 미설정 잔류농약 오염실태 파악
- 기준규격 외 잔류농약 관리 기준 설정 제안을 위한 기초자료 확보
- 한약재의 QuEChERS 전처리법에 따른 잔류농약 분석 가능성 검토

❖ 조사 개요

- ▶ 조사기간: 2022. 1. ~ 2022. 12.
- ▶ 조사대상: 한약재 51건
- ▶ 조사결과
 - 51건 한약재 중 25건 한약재에서 기준규격 외 잔류농약 검출
(※검출품목: 천궁(7), 택사(4), 백지(4), 당귀(4), 백출(2), 방풍(2), 강활(1), 진피(1))
 - QuEChERS 전처리법 적용 가능 확인 ([대한민국약전] 시험법에서 검출된 농약 동일 검출)

목표

기준규격 외 잔류농약 오염실태 조사, 한약재 안전성 확보

조사대상

한약재 51건 (천궁 외 25품목)

분석항목

잔류농약 510종 (GC-MS/MS, LC-MS/MS)



❖ 기대 효과

- ▶ 한약재 중 기준규격 외 검출농약에 대한 오염실태 파악
- ▶ 관리기준 제시 및 지속 감시로 소비자에게 안전한 한약재 제공

1. 조사배경

가. 조사의 필요성

- 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 한약재의 상업적 및 인위적 재배가 확대되고 있으며, 재배 중 발생하는 병해충 및 잡초 방제를 위해 농약이 사용됨
- 따라서 최종 수확물인 한약재에 농약이 잔류하고 있을 확률이 높고, 실제 잔류농약 부적합 등 한약재의 안전성 이슈가 지속적으로 발생되고 있음. 또한 일부 한약재는 식품원료로서 이용이 확대되어 한약재의 안전성 확보에 대한 필요성이 높아짐
- 현재 [대한민국약전]에서 한약재에 설정되어 있는 잔류농약 허용기준 항목은 적은 편으로(5~25종), 관리가 잘 되고 있는지 확인이 어려운 실정이며, 실제 기준규격 외 잔류 농약이 검출되는 사례가 있어 안전성 점검이 필요함

나. 한약재 농약 관리현황

- 한약재는 [대한민국약전] 및 [대한민국약전외한약(생약)]의 각조에서 규정하는 잔류농약 기준을 따라야 하며, 대부분 품목은 유기염소계 5종(총 디디티, 디엘드린, 총 비에이치씨, 알드린, 엔드린)의 농약 기준만 설정되어 있음
- 각조에 기준이 설정되지 않은 농약이 한약재에서 검출되었을 경우, [대한민국약전] 일반시험법 28. 생약시험법 순도시험 다. 잔류농약 18)판정에 따라 적부 판정을 실시하도록 되어 있음

[대한민국약전] 일반시험법 28. 생약시험법 순도시험 다. 잔류농약 18)판정

가) 의약품각조에서 규정하는 기준을 따른다. 다만, 따로 규정이 없는 한 생약 및 생약추출물 총 디디티 (p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDT 및 p,p'-DDT의 합계) 0.1 ppm 이하, 디엘드린 0.01 ppm 이하, 총 비에이치씨 (α,β,γ 및 δ-BHC의 합계) 0.2 ppm 이하, 알드린 0.01 ppm 이하, 엔드린 0.01 ppm 이하의 기준을 적용한다.

나) 가)에 설정되지 아니한 농약이 검출되었을 때의 적부판정은 다음 각 호로 한다.

- ① 유럽약전 “PESTICIDE RESIDUES” 항의 기준에 따라 적부판정을 한다.
- ② 유럽약전에 기준이 설정되지 않은 농약이 검출되면 식품의약품안전처장은

다음의 계산식에 따라 위해평가를 실시하여 적부판정을 한다. $\frac{ADI \times M}{MDD \times 100}$

ADI: 해당 농약의 일일섭취허용량 (mg/kg/day)

M: 성인 평균체중 (60 kg), **MDD:** 해당 생약의 일일복용량(kg)

다) 나)에도 불구하고 다음 각호의 경우에는 개별호에서 정한 기준에 따라 적부판정을 한다.

- ② '진피'와'청피'에서 [식품의 기준 및 규격]의 농약 잔류허용기준 중'감귤'에 설정된 농약이 검출되었을 경우에는'감귤'의 기준에 각 가공계수(진피 8, 청피 14)를 곱한 값을 기준으로 한다.

2. 조사목적

- 유통되고 있는 한약재의 잔류농약을 검사하여 오염실태를 파악하고, 기준규격 외 검출되는 농약의 관리 기준 제안을 위한 기초 자료 확보
- 한약재의 QuEChERS 전처리법에 따른 잔류농약 분석 가능성 검토

3. 조사내용

- 조사기간: 2022. 1. ~ 2022. 12.
- 조사대상: 유통 한약재 51건
- 검사항목: 잔류농약 510종 (GC-MS/MS, LC-MS/MS 항목)

II 재료 및 방법

1. 조사 대상 시료 선정

본 연구과제의 수행을 위해 사용된 한약재는 천궁 등 25품목 총 51건으로 관내 약업사에서 직접 수거하거나 관원으로 의뢰된 검체로 시험하였다. 뿌리줄기인 천궁(7건), 백출(5건)이 가장 많이 차지하였으며, 길경, 당귀, 백지, 택사가 각 4건, 강활, 방풍, 육계, 향부자가 각 2건, 갈근 외 14 품목은 각 1건씩 검사하였다. 원산지별로는 국내산이 28건(54.9%), 수입은 중국산 21건(41.2%), 베트남 2건(3.9%)순이었다.

표 1. 한약재 품목·원산지별 검체 건수

원산지 품목명	국내	중국	베트남	총 계
천궁*	3	4	-	7
백출	1	4	-	5
길경	3	1	-	4
택사	4	-	-	4
당귀*	4	-	-	4
백지	4	-	-	4
강활	2	-	-	2
방풍	1	1	-	2
육계	1	-	1	2
향부자	2	-	-	2
갈근 외 14 품목**	3	11	1	15
총 계	28	21	2	51

*천궁, 당귀: 식약공용 한약재

**갈근 외 14품목: 감초, 계지, 곡기생, 맥문동, 목단피, 목향, 복령, 작약, 지각, 진피, 황금, 황기, 황백, 후박

2. 표준물질 및 시약

농약 표준품은 AccuStandard(New Haven, CT, USA)의 순도가 확인된 제품을 사용하였다. 용매 Dichloromethane(DCM), n-Hexane, Acetone, water는 Honeywell 사의 HPLC grade로, Sodium chloride(Junsei, Tokyo, Japan), Sodium sulfate (Junsei, Tokyo, Japan)를 사용하였다. 시료의 정제는 florisil catridge(1 g, 6 mL, Bekolut, Germany)를 사용하였다.

3. 분석조건

가. GC-MS/MS 분석조건

Parameter	Conditions
Instrument	GC-MS/MS(Agilent, California, USA)
Column	Agilent DB-5MS(250 μ m \times 30.0 m, 0.25 μ m)
Injection volume	1 μ L
Flow rate	Carrier gas : He, 0.8 mL/min Collision flow : N ₂ , 1 mL/min Quench flow : He, 4 mL/min
Split mode	Splitless
Oven temperature	60°C(0 min) \rightarrow 180°C(6 min) \rightarrow 300°C(30 min) \rightarrow 300°C(32 min)
Injection temperature	250°C
Ion source temperature	250°C

나. LC-MS/MS 분석조건

Parameter	Conditions
Instrument	LC-MS/MS(UHPLC-TSQ Altis)
Column	Thermofisher Hypersil Gold(2.1mm \times 100 mm, 1.9 μ m)
Injection volume	2 μ L
Mobile phase	A: 0.1% formic acid and 5mM ammonium acetate in MeOH B: 0.1% formic acid and 5mM ammonium acetate in DW
Gradient condition(%B)	90 \rightarrow 90(1min) \rightarrow 40(2.5min) \rightarrow 5(9min) \rightarrow 5(12min) \rightarrow 90(12.1min) \rightarrow 90(15min)
Flow rate	0.3 mL / min
Column temperature	40°C
Ionization mode	ESI(Electrospray ionization) positive

4. 분석항목

[대한민국약전] 생약시험법의 동시추출 GC 분석항목 37종과 이에 포함되지 않는 [식품공전] 제8. 7 식품 중 잔류농약 시험법 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법의 농약 분석항목 473종을 포함하여 총 510종을 검사하였다.

5. 시료 전처리 방법

가. [대한민국약전] 방법

[대한민국약전] [별표 5] 일반시험법 30. 생약시험법 다. 잔류농약 1)을 따라 시험하였다. 분쇄한 검체 5 g에 물 40 mL을 넣고 4시간 방치 후 아세톤 90 mL 넣고 5 분간 균질화 하여 여과한다. 여액에 염화나트륨포화용액 50 mL, 물 100 mL을 가한 후 디클로로메탄 70 mL을 넣고 흔들어 섞은 다음 정치하여 아래층을 분액깔때기에 모은다. 물층에 다시 디클로로메탄 70 mL을 가하여 흔들어 섞은 후 정치하여 아래 디클로로메탄층을 모은다. 이를 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수하고 감압 농축한 다음 헥산 4 mL에 녹인다. 플로리실카트리지에 헥산 6 mL을 넣고 2분간 멈춘 후 유출하여 버리고 헥산·아세톤(4:1)혼합액 6 mL을 유출하여 버린다. 추출액을 카트리지에 넣고 2분간 머무르게 한 후 천천히 유출액을 받는다. 헥산:디클로로메탄:아세톤(100:97:3)혼합액 5 mL을 유출하여 유출액을 모은다. 유출액을 40 ℃ 이하 수욕에서 감압농축 후 헥산:아세톤(4:1)혼합액 2 mL에 녹여 시험용액으로 하였다.

Homogenized sample 5 g

Extraction

1. DW 50 mL, 4 hr
2. Acetone 90 mL, Homogenized for 5 min
3. Shaked with saturated NaCl 50 mL, DW 100 mL, DCM 70 mL
4. Take DCM layer, Shaked with DCM 70 mL, Take DCM layer
5. Dry for sodium sulfate → Vacuum evaporation
6. Hexane 4 mL

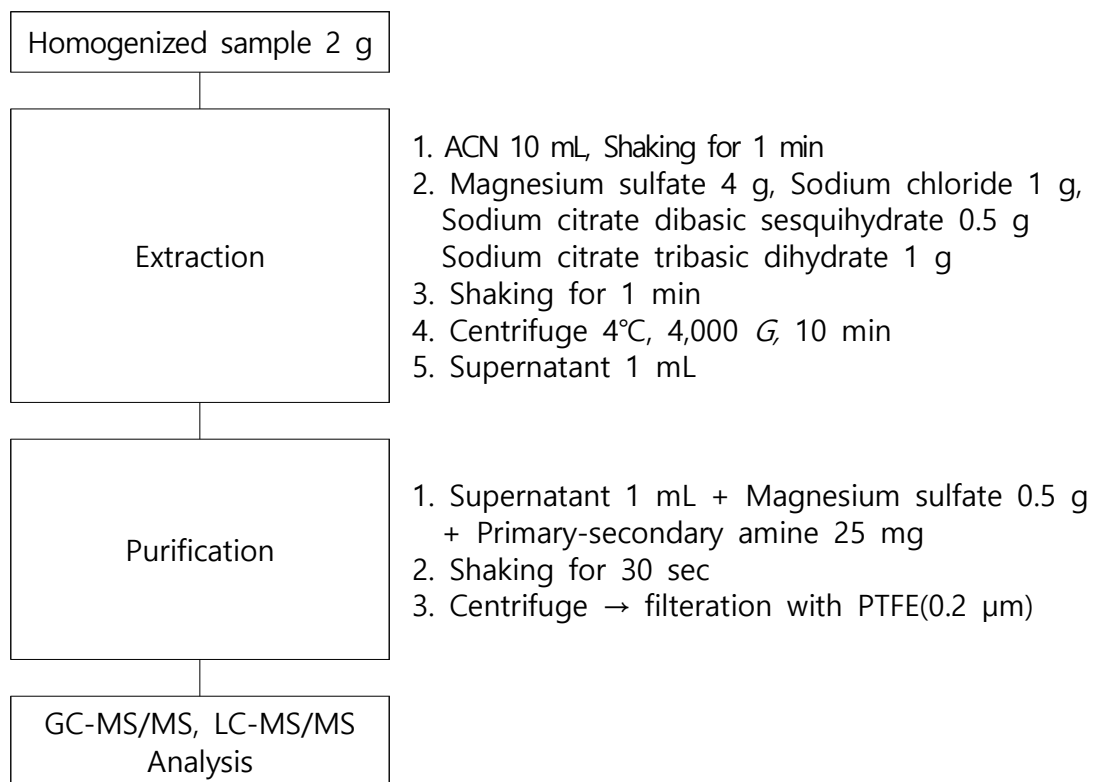
Purification

1. Florisil catriage → Elute hexane 6 mL, Hexane:acetone(4:1) 6 mL
2. Load sample solution, Hexane:DCM:Acetone(100:97:3) 5 mL
3. Vacuum evaporation
4. Mass up 2 mL with Hexane:acetone(4:1)

GC-MS/MS Analysis

나. QuEChERS법

시료 2 g을 정밀히 달아 50mL 원심분리관에 넣고 ACN 10 mL을 가하여 1분간 강하게 흔들어 섞고 무수황산마그네슘 4 g과 염화나트륨 1 g, 구연산이나트륨 · 1.5수화물 0.5 g, 구연산삼나트륨 · 2수화물 1 g을 넣고 1분간 강하게 흔들어 섞은 다음 4°C, 4,000 G에서 10분간 또는 이와 동등한 조건에서 원심분리하여 상층액 1 mL를 취한다. 무수황산마그네슘 150 mg과 1차 2차 아민 25 mg이 미리 담겨져 있는 2 mL 원심분리관에 이전 상층액 1 mL를 넣고 30초간 강하게 흔들어 섞은 다음 이를 원심분리로 층을 분리한 후 상층액을 멤브레인 필터(PTFE, 0.2 μ m)로 여과한 후 시험용액으로 한다.



III 검사 결과

1. 한약재 기준 미설정 농약 검출 현황

가. 품목별 농약 검출 현황 요약

25품목 51건의 한약재 중 기준 미설정 농약이 검출된 한약재는 8품목 25건으로, 천궁, 택사, 백지, 당귀, 백출, 방풍, 강활, 진피 순이었으며, 특히 천궁, 택사, 백지, 당귀, 방풍, 진피는 모든 검체에서 기준 미설정 농약이 검출되었다.

품목명	부위	검사건수(건)	기준 미설정 농약 검출건수(건)	검출률(%)
천궁	뿌리줄기	7	7	100.0
택사	덩이줄기	4	4	100.0
백지	뿌리	4	4	100.0
당귀	뿌리	4	4	100.0
백출	뿌리줄기	5	2	40.0
방풍	뿌리	2	2	100.0
강활	뿌리 및 뿌리줄기	2	1	50.0
진피	열매껍질	1	1	100.0
길경	뿌리	4	-	-
육계 외 15품목*	줄기껍질 등	18	-	-
총 계		51	25	49.0

*육계(2), 향부자(2), 갈근(1), 감초(1), 계지(1), 곡기생(1), 맥문동(1), 목단피(1), 목향(1), 복령(1), 작약(1), 지각(1), 황금(1), 황기(1), 황백(1), 후박(1)

나. 품목별 농약 검출 현황

(1) 검출현황

- 기준규격 잔류농약 검출: 2품목 2건 (천궁(Chlorfenapyr), 당귀(Tebuconazole))

- 기준미설정 잔류농약 검출: 8품목 25건*

*천궁(7), 택사(4), 당귀(4), 백지(4), 백출(2), 방풍(2), 강활(1), 진피(1)

(2) 특정 품목의 특정 농약 반복검출 (검출율 80% 이상 *단, 검사건수 2개 이상인 경우)

: (천궁) Tebuconazole, (택사) Isoprothiolane, (당귀) Linuron

(3) 검출값이 높은 농약 (적부판정값 대비 검출량 80%이상)

: (천궁) Paclobutrazol, Tetraconazole, (택사) Tebuconazole, (백지) Thiobencarb

품목명	검출건수 /검사건수	농약명	검출 건수	검출범위 (mg/kg)	대한민국약전 기준규격 (mg/kg)	적부판정* (mg/kg)
천궁	7/7	Tebuconazole	6	0.03 ~ 1.24	-	2.0
		Paclobutrazol	5	0.11 ~ 0.82	-	1.0
		Pyraclostrobin	4	0.02 ~ 0.08	-	2.0
		Prometryn	3	0.12 ~ 0.20	-	2.0
		Propiconazole	3	0.03 ~ 0.63	-	4.0
		Azoxystrobin	2	0.04 ~ 0.09	-	12.0
		Linuron	2	0.08 ~ 0.23	-	0.5
		Epoxiconazole	1	0.24	-	0.4
		Tetraconazole	1	0.20	-	0.2
		Metaflumizone	1	0.07	-	6.0
		Chlorfenapyr	1	0.18	2.0	-
택사	4/4	Isoprothiolane	4	0.65 ~ 4.10	-	6.0
		Tebuconazole	3	0.07 ~ 1.61	-	2.0
		Azoxystrobin	3	0.03 ~ 0.15	-	12.0
		Iprobenfos	1	0.74	-	2.0
		Pyraclostrobin	1	0.02	-	2.0
당귀	4/4	Linuron	4	0.02 ~ 0.06	-	0.4
		Procymidone	1	0.02	-	0.1**
		Tebuconazole	1	0.05	1.0	-
		Etofenprox	1	0.02	-	2.0
백지	4/4	Pendimethalin	2	0.01 ~ 0.07	-	0.1**
		Diphenylamine	1	0.02	-	5.0
		Thiobencarb	1	0.49	-	0.5
		Linuron	1	0.02	-	5.0
백출	2/5	Tebuconazole	1	0.14	-	2.0
		Azoxystrobin	1	0.23	-	10.0
		Thifluzamide	1	0.15	-	0.7
방풍	2/2	Chlorpyrifos	1	0.03	-	0.6
		Kresoxim-methyl	1	0.03	-	24

2. 전처리법에 따른 잔류농약 검출결과

- [대한민국약전] 시험법과 QuEChERS법에 따른 잔류농약 검사 결과를 비교하여 현 시험법의 대체·보완 가능성 확인
- (1) [대한민국약전] 방법에서 검출된 모든 농약이 QuEChERS법에서도 동일 검출
(2) QuEChERS법에서 추가로 검출된 농약

: Prometryn(천궁 2건), Dimethoate(당귀 1건), Metalaxyl(당귀 1건)

품목명	검사 건수	농약명	검출건수(건)		검출범위(mg/kg)	
			대한약전	QuEChERS	대한약전	QuEChERS
천궁	7	Tebuconazole	6	6	0.03 ~ 1.24	0.08 ~ 0.51
		Paclobutrazol	5	5	0.11 ~ 0.82	0.18 ~ 0.38
		Pyraclostrobin	4	4	0.02 ~ 0.08	0.08 ~ 0.30
		Prometryn	3	5	0.12 ~ 0.20	0.09 ~ 0.15
		Propiconazole	3	3	0.03 ~ 0.63	0.07 ~ 0.19
		Azoxystrobin	2	2	0.04 ~ 0.09	0.01 ~ 0.02
		Linuron	2	2	0.08 ~ 0.23	0.27 ~ 0.89
		Epoxiconazole	1	1	0.24	0.06
		Tetraconazole	1	1	0.20	0.25
		Metaflumizone	1	1	0.07	0.19
		Chlorfenapyr	1	1	0.18	0.15
택사	4	Isoprothiolane	4	4	0.65 ~ 4.10	0.45 ~ 5.91
		Tebuconazole	3	3	0.07 ~ 1.61	0.10 ~ 2.10
		Azoxystrobin	3	3	0.03 ~ 0.15	0.05 ~ 0.17
		Iprobenfos	1	1	0.74	0.34
		Pyraclostrobin	1	1	0.02	0.16
당귀	4	Linuron	4	4	0.02 ~ 0.06	0.10 ~ 0.27
		Procymidone	1	1	0.02	0.11
		Tebuconazole	1	1	0.05	0.09
		Etofenprox	1	1	0.02	0.04
		Dimethoate	-	1	-	0.05
		Metalaxyl	-	1	-	0.05
백지	4	Pendimetalin	2	2	0.01 ~ 0.07	0.07 ~ 0.13
		Diphenylamine	1	1	0.02	0.07
		Thiobencarb	1	1	0.49	0.42
		Linuron	1	1	0.02	0.03
백출	5	Tebuconazole	1	1	0.14	0.07
		Azoxystrobin	1	1	0.23	0.01
		Thifluzamide	1	1	0.15	0.03
방풍	2	Chlorpyrifos	1	1	0.04	0.02
		Kresoxim-methyl	1	1	0.04	0.05
강활	2	Diphenylamine	1	1	0.22	0.02
		Carbendazim	1	1	0.15	0.15
진피	1	Diflubenzuron	1	1	0.02	0.41
		Lufenuron	1	1	0.13	0.08
		Etofenprox	1	1	0.06	0.11

IV 고찰

- 본 조사에서 「대한민국약전」 방법에 따라 전처리 후 한약재 51건의 잔류농약 검출현황을 확인한 결과, 8품목 25건에서 기준 미설정 농약이 검출되었음.
- 기준 미설정 농약 적부판정 결과, 기준 이내로 확인되었으나, 품목에 따라 반복적으로 검출되거나 적부판정값 대비 검출값이 높은 농약은 관리의 필요성을 제기할 수 있을 것으로 판단됨.
- [대한민국약전] 시험법에서 검출된 농약이 QuEChERS법에서 동일하게 검출되었으며, 검출량은 전처리법에 따라 다소 차이가 있어 현 분석법의 완전 대체는 어려우나, 정량분석 전 스크리닝 개념의 정성분석으로 활용 가능성 제안

V 성과 및 향후계획

- 한약재 잔류농약 안전관리 강화를 위한 회의(식약처 생약연구과)
 - 일 시: 2022. 12. 5.(월)
 - 목 적: 한약재 잔류농약 기준미설정 검출 항목에 대한 안전관리 방향과 QuEChERS법 적용 방안 논의
 - 논의결과: 현재 식약처에서 한약재 시험법 개발을 위해 연구진행 중이며, 인천보건환경연구원 연구사업 결과를 참고하여 우선 품목 선정 및 농약 항목 검토시 적극 반영하기로 하여 긍정적 결과 도출
- 학회지 투고 예정(2023년 상반기)

VI 참고자료

1. 한약재 잔류농약 기준규격

본 조사에서 기준 미설정 농약이 검출된 품목의 잔류농약 기준규격은 「대한민국약전 [별표4]의약품각조 제2부 1)생약 및 생약제제」에 따라 아래와 같다.

품목	잔류농약 기준규격 (ppm 이하)					
천궁	총 디디티	0.1	알드린	0.01	비펜스린	0.5
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01	클로르피리포스	0.5
	총 비에이치씨	0.2	엔도설판	0.2	클로르페나피르	2.0
					터부펜피라드	0.1
백출	총 디디티	0.1	알드린	0.01	캡탄	2
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01	프로미시돈	0.1
	총 비에이치씨	0.2				
택사	총 디디티	0.1	알드린	0.01		
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01	클로르피리포스	0.5
	총 비에이치씨	0.2	엔도설판	0.2		
당귀	총 디디티	0.1	엔도설판	0.2	펜디메탈린	0.2
	디엘드린	0.01	메톡시클로르	1	펜프로파스린	0.2
	총 비에이치씨	0.2	아조싸이클로틴	0.2	세톡시딤	0.2
	알드린	0.01	아족시스토로빈	0.1	플루아지포프부틸	0.3
	엔드린	0.01	터부코나졸	1.0		
방풍	총 디디티	0.1	알드린	0.01		
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01		
	총 비에이치씨	0.2	엔도설판	0.2		
강활	총 디디티	0.1	알드린	0.01		
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01	옥솔린산	7.0
	총 비에이치씨	0.2	엔도설판	0.2		
백지	총 디디티	0.1	알드린	0.01		
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01		
	총 비에이치씨	0.2				
진피	총 디디티	0.1	알드린	0.01	테트라디폰	15
	디엘드린	0.01	엔드린	0.01	트리아조포스	2
	총 비에이치씨	0.2	메톡시클로르	1	페니트로치온	10
			메티다치온	6	펜토에이트	6

2. 「대한민국약전」생약시험법의 잔류농약 목록

대한민국약전 생약시험법에 제시된 잔류농약 분석항목 및 분석법은 아래와 같다. 본 조사에서는 1) 42종의 농약 동시분석에 대한 전처리 방법을 사용하여 수행하였다.

목록	분석 장비	분석항목			
1) 42종 동시분석	GC-ECD GC-NPD GC-MSD	나프로파마이드	디디티	치노메치오네이트	트리아디메놀
		아족시스트로빈	디엘드린	카두사포스	트리아디메폰
		터부포스	마이클로부타닐	퀸토젠	트리프루미졸
		포스치아제이트	메톡시클로르	크레속심메틸	티플루자마이드
		플루디옥소닐	비에치씨	클로로타로닐	페나리몰
		헥사코나졸	비펜스린	클로르피리포스	펜디메타린
		아세타미프리트	싸이퍼메쓰린	클로르페나피르	펜프로파스린
		캡탄	싸이프로디닐	터부코나졸	프로사이미돈
		토릴플루아니드	알드린	터부펜피라드	프로클로라즈
		메틸펜타클로로페닐 설파이드	엔도설파판	테트라디폰	피리메타닐
		펜타클로로아날린	엔드린		
		2) 3종 동시분석	HPLC	메티람	티람
3)	GC-FPD	아조싸이클로틴			
4)	HPLC	카벤다짐			
5)	GC-MSD	디페노코나졸			
6)~9)	HPLC	이미다크로프리트, 이민옥타딘, 피메트로진, 티아메톡삼			
10)	GC-ECD	트리포린			
11)~15)	HPLC	디치아논, 펜피록시메이트, 세톡시딤, 플루아지포프-부틸, 옥솔린산			
16)	GC-NPD	펜시쿠론			
17) 4종 동시분석	GC-FPD GC-NPD	메치다치온	페니트로치온	트리아조포스	펜토에이트

* 「대한민국약전 생약시험법」 동시분석 42종의 「식품공전 다성분 시험법-제2법」 비교

: 다성분 시험법-제2법의 LC항목