서울特別市 保健環境硏究院報 第49號 (2013)
Report of S.I.H.E., 49:67~81 (2013)

서울지역 유통 한약재 중 농약의 잔류 실태 조사(2013)

잔류농약검사팀

이정숙 · 이정미 · 최영희 · 김남훈 · 한성희
김윤희 · 이새람 · 김희선 · 정 권 · 채영주

Pesticide Residues in Medicinal Herbs in Seoul

Residue Pesticide Inspection Team

**Jeong-sook Lee, Jeong-mi Lee, Young-hee Choi,
Nam-hun Kim, Sung-hee Han, Yun-hee Kim, Sae-ram Lee,
Hee-sun Kim, Kweon Jung and Young-zoo Chae**

Abstract

This study was conducted to protect consumer health by excluding illegal medicinal herbs that contain pesticide residues from market. We tested 1,334 samples for 155 pesticide residues. The results showed pesticide residues in 58 medicinal herbs(4.3%), and 8 medicinal herbs(0.6%) contained residue levels in excess of the KFDA tolerances. The medicinal herbs that showed pesticide residues exceeding their MRLs were *Corni fructus, Crataegi fructus, Fritillariae thunbergii bulbus, and Peucedani radix.* The most frequently detected pesticides over MRLs were fenpropathrin, chloropyrifos, ethoprophos, and procymidone.

Key words : medicinal herb, pesticide residue, multi-residue method

서 론

인류는 옛날부터 초근목피 등 주변에 있는 천연산물을 질병을 치료하기 위하여 사용해왔다. 이들 천연산물 즉 한약재를 유효하게 사용하기 위하여 많은 시행착오를 겪으면서 그 경험을 축적해 왔는데, 이러한 일들은 사용한약에 대한 어떠한 형태의 품질평가가 이루어졌음을 시사 해주고 있다. 누구나 다 품질 좋은 한약을 사용하길 바라는데 그 좋은 한약이란 과연 어떤 것인가. 약이 그 기능을 다하기 위해서는 유효성, 안전성 및 품질의 세 가지 요소를 갖추어야 한다. 유효성이 인정된다 해도 그 안전성에 문제가 있거나, 아무리 안전하다 하더라도 효과 없다면 약으로서의 의미가 없을

것이다(1).

토양를 환경으로 자생하거나 재배되는 원료의 경우 환경오염에 많은 영향을 받으므로 안전서에 문제가 발생할 수 있다. 특히 식물원료에 있어서 농약은 품질향상과 그 생산성을 증대시키기 위하여 농업경영에 없어서는 안 될 요소이지만 일부는 장기 저장 및 유통을 위하여 건조를 거치면서 수분이 감소됨에 따라 잔류농약성분이 농축될 우려가 있고 이를 통해 인체 내에 축적됨으로써 인간의 건강에 위해를 초래할 수 있어 관심의 대상이 되고 있다(2).

한약재는 재배 및 가공단계에서는 농산물 품질관리법으로, 한의원 및 한약국 등에서 유통될 때에는 약사법으로 관리되고 일반 마트 등의 유통단계에서는 식품위생법에 의하여 관리되는 등 유통관리체계가 다양하다.

현재 식품의약품안전처에서는 대한민국약전 및 대한민국약전외 한약(생약)규격집에서 가자 등 395품목의 식물성 한약재에 대하여 공통으로 디엘드린 등 유기염소계 5종의 농약에 대하여 잔류허용기준이 설정되어 있으며, 그 외 56종의 농약에 만 갈근 등 44여종의 한약재에 대해 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하고 있다(3, 4). 구기자 등 10여종의 한약재는 식품의 기준 및 규격 중 농산물의 농약 잔류허용기준에 따르고 있으며, 개별 기준이 설정되어 있지 않은 농약이 검출되었을 때는 유럽약전(European Pharmacopoeia)의 기준 또는 해당농약의 일일섭취량(ADI, acceptable daily intake)과 해당 생약의 일일 복용량(MDD, daily dose of the drug), 평균체중(60 kg)을 바탕으로 계산되어 기준을 결정한다. 즉 생약 중 농약의 잔류허용기준에서 미등록 농약의 불법 사용과 수입 생약에서 검출되는 잔류 농약으로 인한 우리 국민의 건강 위해도 증가 문제를 해결하기 위해서는 과학적이며 체계적인 잔류농약 기준설정 지침의 확립 및 설정된 생약 중 잔류농약 허용기준의 준수 여부를 확인할 수 있는 시험방법의 개선 및 확립이 필요하다. 이러한 여러 가지 이유로 한약재의 잔류 농약에 대한 안전관리 연구에 어려움이 발생하므로 한약재에 대한 정확하고 과학적인 정보제공의 필요성이 증대되고 있다(5, 6).

이에 서울시에서는 매년 국내에서 유통되고 있는 국내산 및 수입산 한약재를 대상으로 잔류농약 오염 실태의 파악 및 한약재의 제한적인 잔류농약 허용기준 이외의 잔류농약들을 모니터링을 위해 다종농약 다성분분석법을 실시하여 한약재의 안전성 확보 및 기준 설정의 기초 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

2013년 1월부터 12월까지 서울지역에서 유통중인 한약재 199품목 1,334건(국산 62품목 309건 및 수입 184품목 1,025건)에 대해 155종 잔류농약을 분석하였다. 시료는 유통이 많이 되는 것을 중심으로 무작위 채취하였다. 분석대상 한약재 및 농약은 별첨 1, 2와 같다.

2. 시약 및 기기

농약 표준품은 Riedel-de Haen사(Germany)와 Wako(Japan)사, Chem Service(U.S.A.) 및 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Germany)제품을 사용하였고 추출용매는 Wako(U.S.A.) 및 JT & Bakers(U.S.A.)의 잔류농약 분석용을 사용하였으며, 정제용 Florisil Cartridge는 Phenomenex사(U.S.A.), Amine Cartridge는 Varian Bond Elut LRC-NH2 제품을 사용하였다. 사용한 분석기기는 GC-μECD(HP6890, Agilent, USA), GC-NPD(HP6890, Agilent, USA), GC-MSD (HP5973, Agilent, USA)였다.

3. 실험방법

시료 전처리 및 분석 방법은 식품공전의 다종농약 다성분분석방법을 이용하였고(그림 1), GC-μECD, GC-NPD, GC-MSD 각각의 분석조건은 표 1과 같다. 또한 한약재 고유성분으로 인한 방해 피크의 문제점을 해결하기 위해 두 종류의 column을 사용하여 분석하였다.

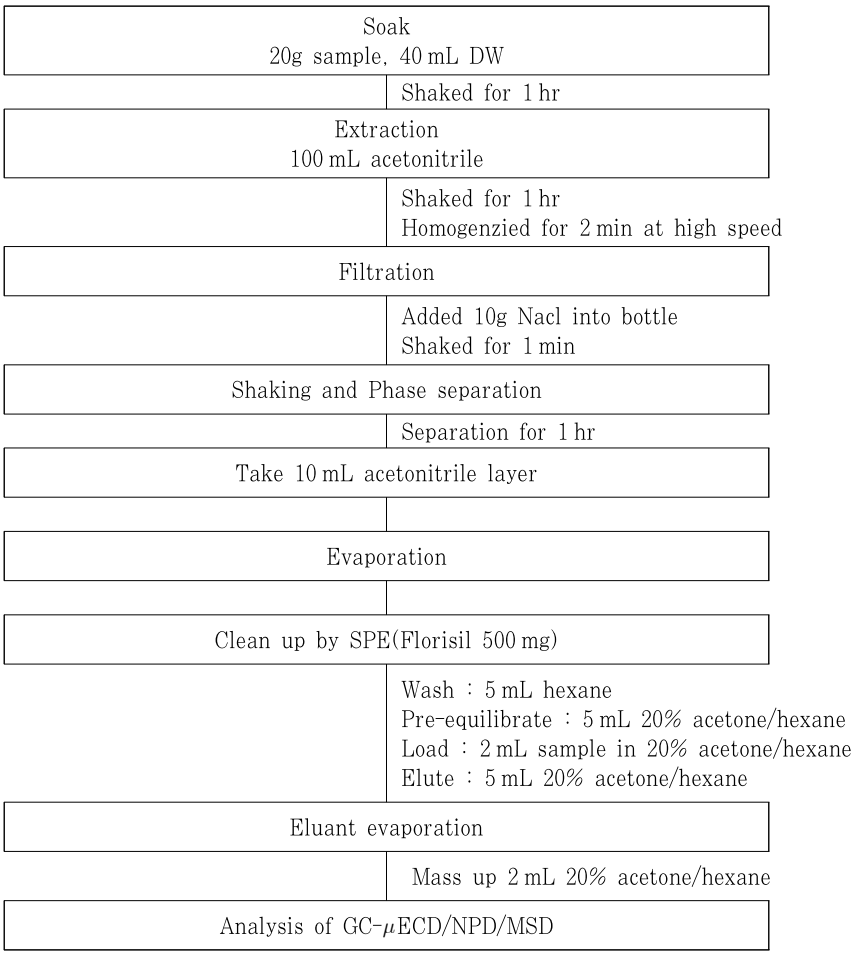

Fig. 1. Schematic diagram of GC analysis for multi class pesticide multiresidue.

결과 및 고찰

1. 원산지별 잔류농약 잔류실태

국내산 한약재 309건과 수입산 한약재 1,025건을 검사한 결과, 국내산 26건, 수입산 32건에서 잔류농약이 검출되어 검출률이 각각 8.4%, 3.1%로 나타났고, 그 중 국내산 1건, 수입산 7건이 기준치를 초과하여 부적합률이 각각 0.3%, 0.7%로 나타났다(표 2).

국내산 한약재 중 잔류농약 검출률이 30% 이상인 한약재는 진피, 산사, 포황, 절패모, 여정실, 구기자, 박하, 대추였다. 그 중 진피는 19건 분석 결과 15건에서 잔류농약이 검출되었으나 기준초과 농약은 없었으며 19건 중 18건이 국내산이었다. 서울시 유통 한약재의 모니터링 결과를 보면 2010년 검출율 71.4%, 2011년 82.8%, 2012년 76.5%로 검출률이 높은 한약재였다. 구기자는 11건중 5건에서 농약이 검출되어 45.5%의 검출률을 보였으며, 2010년~2012년까지의 모니터링 자료에 의하면 총 32건 중 20건으로 62.5%의 검출률로 농약이 높게 잔류함을 알 수 있었다. 산사는 17건 중 8건이 검출되어 검출률은 47.1%이었으며 이중 4건이 부적하여 부적율은 23.5%였다. 이는 2010년 검출률 4.2%, 2011년 17.3%, 2012년 26.9%에 비해 산사의 잔류농약 검출률이 매년 증가 추세이었음을 알 수 있다. 또한 검출되는 산사의 원산지를 보면 주로2010년 1건 중 1건, 2011년 4건 중 4건, 2012년 7건 중 6건, 2013년 8건 중 8건

Table 1. Analytical conditions of GC-μECD, GC-NPD and GC-MSD

	GC-μECD	GC-NPD	GC-MSD
Column	DB-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)	DB-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)	HP-5MS (30 m×0.32 mm×0.25 μm)
Gas flow	N2(1 mL/min)	N2(1.4 mL/min) Air(60 mL/min) H2(3.5 mL/min)	He(1 mL/min)
Injection port temperature	230℃	210℃	230℃
Detector temperature	280℃	270℃	280℃ (Interface temperature)
Oven temperature	150℃(1min)-12℃/min-240℃(2min)-10℃/min-280℃(11min)	110℃(1min)-15℃/min-200℃(8min)-10℃/min-260℃(7min)	100℃(2min)-10℃/min-280℃(15min)

이 수입산이었다. 산수유는 14건 중 4건이 검출되어 28.6%의 검출률을 보였으며, 수입산 8건 중 2건이 부적합하여 25.0%의 부적율을 보였다. 절패모는 모두 수입산 2건을 검사하였으며, 그 중 1건이 부적합이었다. 산사, 산수유 및 절패모 검사한 원산지가 대부분이 수입산이었으며 잔류농약 허용기준을 초과한 제품도 모두 수입산으로 수입산에 대한 보다 철저한 관리가 필요함을 알 수 있었다. 그 외 검출률이 높은 한약재는 박하 42.9%(3건/7건), 대추 40.0%(4건/8건), 천련자 50.0%(1건/2건), 포황 100.0%(1건/1건)이었다.

수입산 한약재의 검출률은(3.1%) 국내산 한약재의 검출률(8.4%)보다 낮게 나타났으나 부적율은 0.7%로 국내산 0.3%보다 높게 나타나 수입품에 대한 적극적인 관리가 필요하다. 농약잔류허용기준을 초과한 8건 중 4건이 산사이었으며 검출률 및 부적률이 모두 높은 품목으로, 관리에 더욱 주의를 요하는 한약재로 생각된다.

2. 한약재 품목별 검출현황

한약재 품목별로 검출된 잔류농약은 표 3과 같다. 약용부위별로 뿌리줄기, 열매, 과피, 잎을 사용하는 품목에서 검출이 많았다.

뿌리줄기 부위를 사용하는 한약재에서는 종대황과 천궁에서 농약이 검출되었다. 천궁은 14건 중 1건에서 농약이 검출되었고 검출농약은 클로르훼나피르이었다. 지난 2008년에는 36%(9/25), 2009년 70.6%(12/17), 2010년 57.1%(4/7), 2011년 33.3%(1/3), 2012년 47.1%(8/17)의 검출률을 보였다. 부적합률은 2009년 35.2%(6/17), 2010년 57.1%(4/7), 2011년 33.3%(1/3), 2012년 11.8%(2/17)로 매년 높은 부적합률을 나타내고 있었으나(6~12) 2013년에는 검출률 7.1%, 부적이 없었으며 부적율과 검출률이 감소한 이유는 주로 검출되었던 엔도설판의 불검출과 천궁의 차응애 제거제로 사용되는 클로르훼나피르의 기준이 2012년 12월 식품의약품안전청의 기준변경으로

Table 2. Summary of pesticide residues in medicinal herb in 2013

Medicinal herb	No. of samples	No. of detection	No. of violation	Detection rate (%)	Domestic medicinal herbs			Imported medicinal herbs		
					No. of samples	No. of detection	No. of violation	No. of samples	No. of detection	No. of violation
Citri Unshii pericarpium (진피)	19	15		78.9	18	14		1	1	
Crataegi Fructus(산사)	17	8	4	47.1				17	8	4
Lycii Fructus(구기자)	11	5		45.5	2	2		9	3	
Corni Fructus(산수유)	14	4	2	28.6	6	0		8	4	2
Zizyphi Fructus(대추)	8	4		50.0	8	4				
Menthae Herba(박하)	7	3		42.9	5	2		2	1	
Citrii Unshiu Immaturi Pericarpium(청피)	9	2		22.2				9	2	
Ligustri Fructus(여정실)	4	2		50.0				4	2	
Plantaginis Semen(차전자)	19	2		10.5				19	2	
Bupleuri Radix(시호)	9	1		11.1				9	1	
Cnidii Rhizoma(천궁)	14	1		7.1	6	1		8		
Fritillariae Thunbergii Bulbus(절패모)	2	1	1	50.0				2	1	1
Glycyrrhizae Radix et Rhizoma(감초)	36	1		2.8	1	0		35	1	
Houttuyniae Herba (어성초)	4	1		25.0	3	0		1	1	
Meliae Fructus(천련자)	2	1		50.0				2	1	
Moutan Cortex(목단피)	9	1		11.1				9	1	
Perillae Folium(자소엽)	5	1		20.0	2	1		3	0	
Peucedani Radix(식방풍)	6	1	1	16.7	6	1	1			
Rhei Undulatai Rhizoma (종대황)	6	1		16.7				6	1	
Schisandrae Fructus (오미자)	15	1		11.1	1			14	1	
Schizonepetae spika(형개)	5	1		20.0	2	1		3	0	
Typhae pollen(포황)	1	1		100.0				1	1	
Sum	222	58	8	31.3	60	26	1	162	32	7

Table 3. Pesticides residues detected by commodity group

Group/Medicinal herb	Pesticide	No. of detection	No. of violation	Detection range (mg/kg)	Maximum residue limit(mg/kg)
Fructus					
Lycii Fructus(구기자)	Cypermethrin	2	-	0.27~0.583	5
	λ-Cyhalothrin	3	-	0.03~0.32	2
	Isoprothiolane	1	-	0.049	0.195
	chlorofenapyr	1	-	0.033	2
	Tebuconazole	1	-	0.509	10
Crataegi Fructus(산사)	Fenpropathrin	6	4	0.011~0.334	0.03
	λ-Cyhalothrin	3	-	0.057~0.174	1
	Cypermethrin	2	-	0.17~0.506	1
	Chlorothalonil	1	-	0.026	1.2
	Chlorpyrifos	1	-	0.033	0.1
Corni Fructus(산수유)	Chlorpyrifos	2	2	0.969~1.270	0.2
	λ-Cyhalothrin	2	-	0.1~0.119	1
Zizyphi Fructus(대추)	Chlorpyrifos	2	-	0.064~0.068	1.57
	Cypermethrin	1	-	0.135	6.28
	Tebuconazole	1	-	0.719	5
	Bifenthrin	1	-	0.018	0.34
Ligustri Fructus(여정실)	λ-Cyhalothrin	1	-	0.595	1
	Chloropyrifos	2	-	0.039~0.103	0.2
Schisandrae Fructus(오미자)	λ-Cyhalothrin	1	-	0.169	1
Meliae Fructus(천련자)	Chloropyrifos	1	-	0.12	0.2
subtotal		35	6		
Pericarpium					
Citri Unshii pericarpium (진피)	Cypermethrin	2	-	0.1~0.13	1
	Phenthoate	12	-	0.067~0.576	6
	Chlorpyrifos	7	-	0.011~0.236	8
	Fenitrothion	2	-	0.092~0.187	10
Citrii Unshiu Immaturi Pericarpium(청피)	Chlorpyrifos	2	-	0.05~0.114	1.4
subtotal		25			
Rhizoma					
Rhei Undulatai Rhizoma (종대황)	Chlorothalonil	1	-	0.17	0.6
Cnidii Rhizoma(천궁)	Chlorfenapyr	1	-	0.098	2
subtotal		2	-		
Herba					
Menthae Herba(박하)	Chlorpyrifos	1	-	0.109	0.2
	Cypermethrin	2	-	0.46~0.682	1
	Endosulfan	1	-	0.123	0.2

Table 3. (*Continued*)

Group/Medicinal herb	Pesticide	No. of detection	No. of violation	Detection range (mg/kg)	Maximum residue limit(mg/kg)
Houttuyniae Herba(어성초)	λ-Cyhalothrin	1	-	0.595	1
	Chlorpyrifos	1	-	0.139	0.2
subtotal		6			
Folium					
Perillae Folium(자소엽)	λ-Cyhalothrin	1	-	0.084	1
subtotal		1			
Radix					
Peucedani Radix(식방풍)	Ethoprophos	1	1	0.25	0.02
Buleuri Radix (시호)	DDT	1	-	0.037	0.1
subtotal		2	1		
Pollen					
Typhae pollen(포황)	λ-Cyhalothrin	1	-	0.1	1
subtotal		1			
Semen					
Plantaginis Semen(차전자)	Isoprothiolane	2		0.114~0.139	0.64
subtotal		2			
Radix et Rhizoma					
Glycyrrihizae Radix et Rhizoma(감초)	λ-Cyhalothrin	1	-	0.04	1
subtotal		1			
Spika					
Schizonepetae spika (형개)	Fenvalerate	1	-	0.521	1.5
	Hexaconazole	1	-	0.129	0.3
subtotal		2			
Bulbus					
Fritillariae Thunbergii Bulbus(절패모)	Procymidone	1	1	1.132	0.1
subtotal		1	1		
Cortex					
Moutan Cortex(목단피)	Chloropyrifos	1	-	0.067	0.5
subtotal		1			
Total		79	8		

0.05 mg/kg에서 2.0 mg/kg 이하로 변경되었기 때문이다(3). 엔도설판은 1956년 독일에서 개발된 유기염소계 살충제로 공기, 물, 토양에 잔류할 수 있으며 반감기가 비교적 장시간이기 때문에 작물에 분사하였을 경우 오랫동안 잔류되는 것으로 알려져 있고 현재 국내에서는 식용작물에 사용이 금지되어있어 최근 엔도설판의 검출 건수가 점차 줄어들고 있는 실정이다(13).

열매 부위를 사용하는 한약재 중 잔류농약이 검출된 품목은 구기자, 산수유, 산사, 오미자, 대추, 여정실, 천련자이다. 구기자의 검출율는 45.5%(5/11)로 지난 2008년 31.3%(5/116), 2009년 52.4%(11/21), 2010년 70%(7/10), 2011년 61.5%(8/13), 2012년 55.6%(5/9)로 매년 높은 검출률을 보이는 품목이었다. 현재 국내 농약사용지침서(14)에는 24종류의 농약을 구기자에 사용할 수 있게 되어 있으나, 농약사용지침서에 없는 이소프로치오란이 검출되는 것으로 보아 농약사용지침서에 없는 농약이 한약재의 재배에 사용됨을 알 수 있었다. 현재 국내에서 한약재 재배 시에 사용하도록 등록되어 있는 농약은 219 품목이지만 인삼을 포함한 16가지 한약재에만 사용하도록 품목고시 되어 있다. 또한 품목고시 된 농약 중 인삼에 등록된 농약만 117 품목으로 대부분을 차지하고 있기 때문에(14), 한약재 재배 농가에서는 미등록 농약을 사용하는 경우도 있게 된다. 대추는 50.0%(84/8)의 높은 검출률을 나타냈고, 지난 2008년에는 61.9%(12/22), 2009년 83.3%(20/24), 2010년 70%(7/10), 2011년 83.3%(10/18), 2012년 40.0%(4/5)로 매년 높은 검출률을 보이고 있다(6~12). 여정실, 천련자 등은 50.0%의 검출률을 보였으나 시험건수 4건, 2건으로 적어 추후 더 많은 시험이 필요하다.

과피 부위를 사용하는 한약재에서는 진피, 청피에서 잔류농약이 검출되었다. 이 중 진피는 검사된 품목 19건 중 15건에서 농약이 검출되었으며, 3가지 이상 농약이 검출된 것이 2건, 2가지 이상 농약이 검출된 것이 4건이었다. 지난 2008년에는 58.6%(17/29), 2009년 86.7%(26/30), 2010년 71.4%(25/35), 2011년 82.8%(29/35), 2012년 76.5%(13/17)의 검출률을 나타내어(6~10) 높은 검출율을 보였다. 감귤의 껍질을 건조하여 제조되는 진피는 거의 모든 한약재 처방 시에 공통으로 사용되고 있으며 최근에는 차, 비누 등 여러 가공품으로도 사용되고 있다. 현재 국내에서는 그 가격이 높지 않아 진피 제조를 위한 감귤재배는 거의 없는 실정이고 과일로 생산되는 감귤에서 음료를 만들 때 나오는 부산물인 과피를 이용하여 일부 제조되고 있으나, 대부분 중국에서 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 현재 우리나라에서는 감귤을 재배하는데 발생되는 19종의 병해충을 방제하는 목적으로 150여종의 농약들이 등록되어 있다(14). 진피의 잔류허용기준은 2012년까지 총디디티 등 6종의 농약에 대해 잔류허용기준이 설정되어 있었으나 2012년 12월 개정고시에서는 진피에서 주로 검출되는 메티다치온 등 5종의 농약이 추가로 기준이 설정되었다. 11종 이외의 농약이 검출되었을 때는 유럽약전에 기재된 내용 및 일일섭취허용량, 평균체중, 일일 복용량을 바탕으로 계산한다. 따라서 감귤의 건조된 껍질만 사용하는 진피에 대하여 감귤에 사용하는 농약들을 중심으로 안전사용기준이 설정되어야 하며 또 그 잔류량을 기준으로 잔류허용기준도 설정되어야 진피에 포함된 농약의 안전성을 확보할 수 있을 것이다. 진피에서는 주로 펜토에이트, 클로피리포스등이 검출 되었는데, 이는 감귤류에 노린재류, 진딧물에 의한 병충해를 막기 위한 살충제 및 감귤, 배, 사과 등과 같은 과실류의 경엽처리하는 농약으로 귤과피의 건조물인 진피에 잔류할 가능성이 크다. 감귤류에서 농약의 주된 잔류부위는 가식부가 아닌 감귤의 껍질로 전체 감귤무게의 15~20%를 차지하지만 잔류농약의 80~90% 이상이 잔류하고 있는 실정이어서 감귤류에 대한 잔류허용기준이 설정된 농약을 사용하더라도 감귤 껍질을 이용하여 가공한 진피 중의 잔류량이 인체에 안전한 수준으로 잔류한다고 보기는 어려운 사실이다(11).

전초 및 잎을 사용하는 한약재 중 잔류농약이 검출된 품목은 박하, 어성초, 자소엽으로 각각 3건, 1건, 1건 검출되었다(표 2). 서울시 유통 한약재의 모니터링에 따르면 2007년과 2008년, 2012년에는 잎을 사용하는 박하, 자소엽등에서 부적합 사례가 꾸준히 보고되었다.

뿌리 부위를 사용하는 한약재에서는 식방풍, 감초, 시호, 절패모 등에서 농약이 검출되었다. 절패모는 프로시미돈이 잔류허용기준을 초과하여 검출되었으며, 시호에서는 DDT가 검출되었다. DDT는 몸속에서 에스트로겐과 비슷한 작용을 하는 내분비계 교란물질로 활동하며 1971년 토양환경의 잔류성 문제로 사용이 금지된 유기염소계 농약이다. DDT의 기준은 p,p′-DDD, p,p′-DDE, o,p′-DDD 및 p,p′-DDT의 합계로 총 DDT 0.1 mg/kg 이하로 규제하고 있다. DDT의 검출량은 0.037 mg/kg으로 소량 검출되었으며 이는, 오래전부터 사용이 금지된 농약임에도 불구하고 긴 반감기 때문에 여전히 검출되고 있는 것을 볼 수 있다.

3. 농약별 검출현황

식품공전의 다종농약 다성분 분석법을 이용하여 GC로 분석 가능한 155종의 잔류농약을 199품목 1,334건에 대해 조사한 결과 17종의 잔류농약이 총 79회 검출되었다.

한약재에서 검출된 잔류농약을 용도별로 정리한 자료는 표 4와 같다. 농약 용도별 검출횟수는 살비・살충제 35회(44.3%), 살비・살충・살균제 20회(25.3%), 살충제 15회(19.0%), 진균제 6회(7.6%), 살충・살균제 3회(3.8%)순으로 나타났다.

검출빈도는 클로르피리포스 20회(25.3%), 싸이할로쓰린 14회(17.7%), 펜토에이트 12회(15.2%), 싸이퍼메쓰린 9회(11.4%), 펜프로파스린 6회(7.6%), 이소프로치오란 3회(3.8%), 클로르훼나피르, 클로로타로닐, 페니트로치온, 테부코나졸 각각 2회(2.5%), 엔도설판, 비펜스린, DDT, 펜발레레이트, 프로시미돈, 에토프로포스 등이 각각 1회(1.3%)씩 검출되었다.

검출빈도가 가장 높았던 클로로피리포스(25.3%)는 유기인계 살충제로 각종 해충방제에 효과적이어서 적용범위가 넓어, 과피를 이용하는 진피, 청피 과실을 이용하는 산수유, 산사, 대추, 여정실과 일을 사용하는 박하와 어성초에서 주로 검출되었다. 이 농약은 2010년 21회, 2011년 21회, 2012년 19회 검출로 매년 높은 검출빈도를 나타내는 농약으로, 최근 한방차 원료에서도 검출빈도가 높은 농약으로 보고되었다(15). 현재 대한민국약전에 천궁, 택사, 목단피에만 잔류허용기준이 0.5 mg/kg 이하로 설정되어 있으나, 그 이외의 한약재에서 검출시는 유럽약전의 기준 0.2 mg/kg에 준하고 있다. 산수유 2건에서 클로르피리포스가 잔류허용기준을 5배~6배 초과하여 검출되어 산수유에도 추후 잠정 잔류허용기준 설정 및 안전사용기준을 제안하는 바이다. 우리나라에서는 1976년부터 사용되어 왔으나 내분비계 기능을 방해하는 물질로 환경호르몬으로 분류되므로 대체할 수 있는 농약개발 등 대책마련이 요구된다(16~18). 총 14회 검출된 싸이할로쓰린은 구기자, 산사에서 각각 3회, 산수유에서 2회, 여정실, 오미자, 어성초, 자소엽, 포황, 감초에서 각 1회씩 검출되어 주로 잎과 열매를 사용하는 한약재에서 검출되었다. 다빈도로 검출된 싸이할로쓰린, 싸이퍼메쓰린, 펜프로파스린 등은 합성피레스로이드계 농약으로 곤충의 신경계에 대한 선택적인 작용, 사람의 피부를 통한 낮은 흡수율, 인체내에서의 빠른 대사 등의 이유로 사람에게는 비교적 낮은 독성을 나타내는 것으로 알려져 왔다(19). 합성피레스로이드계농약은 건조농산물에서도 검출빈도가 높은 것으로 보고된 바 있으며(20), 이는 한약재를 위시한 대분의 건조식품에서는 수분 감소에 따라 잔류농약의 농도가 증가하기 때문으로, 해당 식품과 농약별로 많은 연구가 이루어져야 할 것이다. 펜프로파스린은 살응애제, 살충제로서 주로 사과의 진딧물과 응애의 발생초기에 사용하는 농약으로 등록되어 있으나 한약재에서는 주로 산사에서 검출되었다. 산사에서 검출된 6건 중 4건이 부적이었으며, 산사에 대한 개별기준은 설정되어 있지 않아 유럽약전을 기준으로 판정하였으며, 추후 한약 복용기간, 복용량을 기준으로 한 산사의 잠정 허용기준 설정 및 안전사용기준이 설정되어야 할 것으로 생각된다.

한약재에 대하여서는 등록된 약제가 부족하여 무분별하게 농약이 사용될 가능성이 많기 때문에 일차적으로는 한약재 재배 시에 발생되는 병해충을 방제 할 수 있는 약제가 많이 등록되어야 할 것이며, 한약재가 많이 수입되는 중국과 동남아의 경우는 산업의 발달로 심각한 환경오염 및 농약사용에 대한 규제가 잘 이루어져 있지 않으므로, 이들 산지에 대한 농약사용에 대한 자료 조사도

Table 4. Pesticides detected in herbal medicines

Pesticide	No. of detections	Herbal medicine
Insecticides · acricides · nematicides		
Chloropyrifos	20	Ligustri Fructus(여정실)(2), Meliae Fructus(천련자), Moutan Cortex(목단피), Crataegi Fructus(산사), Corni Fructus(산수유)(2), Zizyphi Fructus(대추)(2), Citri Unshii pericarpium(진피)(7), Citrii Unshiu Immaturi Pericarpium(청피)(2), Menthae Herba(박하), Houttuyniae Herba(어성초)
Subtotal	20	
Insecticides · acricides		
λ-Cyhalothrin	14	Crataegi Fructus(산사)(3), Corni Fructus(산수유)(2), Ligustri Fructus (여정실), Schisandrae Fructus(오미자), Houttuyniae Herba(어성초), Perillae Folium(자소엽), Typhae pollen(포황), Glycyrrihizae Radix et Rhizoma(감초), Lycii Fructus(구기자)(3)
Cypermethrin	9	Lycii Fructus(구기자)(2), Crataegi Fructus(산사)(2), Citri Unshii pericarpium(진피)(2), Menthae Herba(박하)(2), Zizyphi Fructus(대추)
Fenpropathrin	6	Crataegi Fructus(산사)(6)
Chlorfenapyr	2	Cnidii Rhizoma(천궁), Lycii Fructus(구기자)
Bifenthrin	1	Zizyphi Fructus(대추)
DDT	1	Buleuri Radix(시호)
Fenvalerate	1	Schizonepetae spika(형개)
Endosulfan	1	Menthae Herba(박하)
Subtotal	35	
Insecticides		
Phenthoate	12	Citri Unshii pericarpium(진피)(12)
Fenitrothion	2	Citri Unshii pericarpium(진피)
Ethoprofos	1	Peucedani Radix(식방풍)
Subtotal	15	
Fungicides		
Tebuconazole	2	Lycii Fructus(구기자), Zizyphi Fructus(대추)
Chlorothalonil	2	Crataegi Fructus(산사), Rhei Undulatai Rhizoma(종대황)
Procymidone	1	Fritillariae Thunbergii Bulbus(절패모)
Hexaconazole	1	Schizonepetae spika(형개)
Subtotal	6	
Insecticides · fungicides		
Isoprothiolane	3	Lycii Fructus(구기자), Plantaginis Semen(차전자)(2)
Subtotal	3	
Total	79	

필요할 것으로 생각된다.

결 론

서울지역에서 유통, 판매 중인 한약재 199품목 1,334건(국내산 65품목 309건 및 수입산 184품목 1,025건)에 대해 다종농약 다성분 분석법을 이용하여 155종 농약을 모니터링한 결과는 다음과 같다.

1. 한약재 199품목 1,334건 중 22품목 58건에서 잔류농약이 검출되어 4.3%의 검출률을 나타내었고, 그 중 4품목 8건이 기준을 초과하여 0.6%의 부적합률을 나타내었다.

2. 산지별 검출률은 국내산이 8.4%, 수입산이 3.1%로 국내산 한약재의 농약 검출률이 높았으며, 잔류허용기준을 초과한 한약재는 산수유, 산사, 식방풍, 절패모 등으로 나타났다.

3. 한약재별 특성을 살펴보면 진피 15건, 산사 8건, 구기자 5건, 산수유, 대추 각각 4건 등의 순으로 잔류농약이 검출되었다. 검사건수 대비 검출률은 포황(100.0%), 진피(78.9%), 대추(50.0%), 여정실(50.0%), 절패모(50.0%), 천련자(50.0%), 산사(47.1%), 구기자(45.5%) 순으로 나타났으나, 포황여정실, 절패모, 천련자 등은 검사건수가 5건 미만으로 대표성을 갖기 어려웠다. 또한 가장 많은 잔류허용기준을 초과한 품목은 산사로 초과 건수 8건 중 4건이었다.

4. 검출된 잔류농약은 17종으로 총 79회 검출되었다. 유기인계인 클로르피리포스, 합성피레스로이드계인 싸이할로쓰린, 싸이퍼메쓰린, 펜프로파스린 등이 다빈도로 검출되었으며, 유기염소계인 엔도설판과 DDT는 검출 빈도수가 감소하였다. 잔류허용기준을 가장 많이 초과한 농약은 펜프로파스린으로 초과 농약 8건 중 4건이었다.

참고문헌

1. 한약재의 품질관리, 한국의약품수출입협회, 광명사, 1998.
2. 황인숙, 이명숙, 조해전, 한선영, 최병현, 김유경, 김명희 : 한약재 혼용 농산물의 유해물질 조사 연구. 서울특별시 보건환경연구원보, 35:68~73, 1999.
3. 대한민국약전, 식품의약품안전청고시 제2012-129호(2012.12.27).
4. 대한민국약전외 생약(한약)규격집, 식품의약품안전청 고시 제2012 - 135호(2012.12.28.)
5. 송태민, 김미라, 임은주 : 국산 한약재 현황 및 정보관리방안. 보건복지포럼 08월(통권 제 58호), 한국보건사회연구원(http://kihasa.re.kr)
6. 김장억, 경북대학교 산학협력단 : 생약의 품목별 다종농약 분석법 개선 연구. 식품의약품안전청 연구보고서, 11, 2010.
7. 최영희, 박성규, 김욱희, 승현정, 한성희, 이영주, 정희정, 김윤희, 조한빈, 유인실, 한기영, 채영주 : 서울지역 유통 한약재 중 잔류농약 실태조사. 한국농약과학회지, 15(4):2011.
8. 최영희, 박성규, 조태희 하광태, 승현정, 김시정, 이경아, 장정임, 조한빈, 최병현 : 서울지역 유통 한약재의 농약잔류 실태. 서울특별시 보건환경연구원보, 44:70~85, 2008.
9. 최영희, 박성규, 김욱희, 하광태, 승현정, 김시정, 이경아, 장정임, 조한빈, 최병현, 김민영 : 한약재의 잔류농약. 한국농약과학회 포스터 발표, 2009.
10. 이영주, 박성규, 김욱희, 최영희, 승현정, 한성희, 정희정, 김윤희, 김유경, 유인실, 한기영, 채영주 : 서울지역 유통 한약재의 잔류농약 분포도 조사. 서울특별시 보건환경연구원보, 47:69~81, 2011.
11. 김장억 : 진피(청피) 중 잔류농약허용기준 및 시험방법 설정에 관한 연구. 식약청 용역연구사업, 2007.
12. 이춘영, 박성규, 두옥주, 김욱희, 최영희, 한성희, 이영주, 김윤희, 김유경, 한기영, 채영주 :

서울지역 유통 한약재의 잔류농약 분포도 조사(2012). 서울특별시 보건환경연구원보, 48:46~61, 2012.
13. 유해물질총서, 식품의약품안전청, 2010년.
14. 한국작물보호협회 농약사용지침서, http://www.koreacpa.org/.
15. 김난영, 김영숙, 김명길, 정홍래, 김윤성, 김한택, 이선우, 채경석, 윤미혜 : 한방차 원료의 잔류농약 조사연구. 농약과학회지, 16:28~34, 2012.
16. 이제봉, 신진섭, 이희동, 정미혜, 유아선, 강규영 : 내분비계 장애추정농약에 대한 에스트로겐성 영향검색 및 위해성 평가. 한국농약과학회지, 8(2):92~102, 2004.
17. 강태선, 백남원 : 과수 농민의 Chlorpyrifos 노출에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 25(4):59~68, 1999.
18. 조정희, 김도훈, 김혜수, 오미현, 강인호, 심영훈, 황완균, 명승운, 최병기 : 유통한약재 중 내분비계 장애물질로서의 잔류농약에 관한 연구(I). 생약학회지, 31:455~458, 2000.
19. Bradberry SM, Cage SA, Proudfoot AT, Vale JA : Poisonng due to pyrethroids. Toxicol Rev., 24:93~106, 2005.
20. 김성단, 김복순, 박성규, 김미선, 조태희, 한창호, 조한빈, 최병현 : 서울시 유통 건조농산물 중의 농약잔류 실태 연구. 한국식품과학회지, 39(2):114~121, 2007.

Appendix 1. The list of herbal medicines investigated

Acanthopanacis Cortex	Curcumae Rhizoma	Persicae Semen
Achyranthis Radix	Cuscutae Semen	Peucedani Radix
Aconiti Lateralis Radix Preparata	Cynomorii Herba	Pharbitidis Semen
Acori gramineri Rhizoma	Cyperi Rhizoma	Phellodendri Cortex
Adenophorae Radix	Dendrobii Herba	Pinelliae Tuber
Agastachis Herba	Dioscoreae Rhizoma	Pinelliae tubercum zingiberis Rhizoma Crudus et alumen
Akebiae Caulis	Dipsaci Radix	Piperis longi Fructus
Albizziae Cortex	Dolichoris Semen	Piperis nigri Fructus
Alismatis Rhizoma	Drabae Semen	Plantaginis Semen
Allii Tuberosi Semen	Drynariae Rhizoma	Platycodonis Radix
Alpiniae Katsumadaii Semen	Ephedrae Herba	Pogostemonis Herba
Alpiniae Officinari Rhizoma	Epimedii Herba	Polygalae Radix
Alpiniae Oxyphyllae Fructus	Eucommiae Cortex	Polygonati Rhizoma
Amomi Fructus	Eucommiae Cortex	Polygoni multiflori Radix
Amomi Fructus Rotundus	Euphorbiae Kansui Radix	Polyporus
Amomi Tsao-ko Fructus	Evodiae Fructus	Ponciri Fructus Immaturus
Anemarrhenae Rhizoma	Foeniculi Fructus	Poria Sclerotium
Anerhi Fructus	Forsythiae Fructus	Prunellae Spika
Angelicae Dahuricae Radix	Fraxini Cortex	Pruni Nakaii Semen
Angelicae Decursivae Radix	Fritillariae Thunbergii Bulbus	Psoraleae Semen
Angelicae Gigantis Radix	Gardeniae Fructus	Psoraleae Semen Preparata cum sal
Angelicae Tenuissimae Radix	Gastrodiae Rhizoma	Puerariae Flos
Araliae Continentalis Radix	Gentianae Macrophyllae Radix	Puerariae Radix
Arctii Fructus	Gentianae scabrae Radix et Rhizoma	Quisqualis Fructus
Arecae Pericarpium	Glehniae Radix	Raphani Semen
Arecae Semen	Glycine Semen Preparatum	Rehmanniae Radix
Arisaematis Rhizoma	Glycyrrhizae Radix et Rhizoma	Rehmanniae Radix Preparata
Armeniacae Semen	Glycyrrhizae Radix Preparata	Remotiflori Radix
Artemisiae Argyi Folium	Hoelen Cum Radix	Rhei Radix et Rhizoma
Artemisiae Capillaris Herba	Hordei Fructus Germinatus	Rhei Undulatai Rhizoma
Artemisiae Iwayomogii Herba	Houttuyniae Herba	Rhellodendri Cortex Preparata cum sal

Appendix 1. (C*ontinued*)

Asiasari Radix et Rhizoma	Hoveniae Semen Cum Fructus	Rosae Laevigatae Fructus
Asparagi Tuber	Illici Veri Fructus	Rubi Fructus
Asteris Radix	Imperatae Rhizoma	Salviae Miltiorrhizae Radix
Astragali Radix	Kalopanacis Cortex	Sanguisorbae Radix
Atractylodis Rhizoma	Kochiae Fructus	Saposhnikoviae Radix
Atractylodis Rhizoma Alba	Leonuri Herba	Sappan Lignum
Aucklandiae Radix	Ligustri Fructus	Schisandrae Fructus
Aurantii Fructus Immaturus	Linderae Radix	Schizonepetae Spika
Bambusae Caulis In Taeniam	Liriopis Tuber	Scrophulariae Radix
Bupleuri Radix	Lithospermi Radix	Scutellariae Radix
Cannabis Semen	Longan Arillus	Sennae Folium
Carthami Flos	Lonicerae Flos	Sinapis Semen
Carthami Tinctorii Seed, Fructus	Lonicerae Folium et Caulis	Sinomeni Caulis et Rhizoma
Cassiae Semen	Lycii Cortex	Sophorae Flos
Castaneae Semen	Lycii Fructus	Sophorae Radix
Celosiae Semen	Lycopi Herba	Sophorae Tonkinensis Radix et Rhizoma
Chaenomelis Fructus	Lysimachiae Herba	Sparganii Rhizoma
Chrysanthemi Flos	Magnoliae Cortex	Stemonae Radix
Cibotii Rhizoma	Magnoliae FLOS	Syzygii Flos
Cimicifugae Rhizoma	Malvae Semen	Taraxaci Herba
Cinnamomi Cortex	Massa Medicata Fermentata	Terminaliae Fructus
Cinnamomi Ramulus	Maydis Stigma	Thujae Orientalis Folium
Cistanchis Herba	Meliae Fructus	Tribuli Fructus
Citri Unshius Pericarpium	Menthae Herba	Trichosanthis Radix
Citrii Unshius Pericarpium Immaturus	Mori Cortex	Trichosanthis Semen
Clematidis Radix	Mori Folium	Tritici Levis Semen
Cnidii Fructus	Mori Fructus	Typhae Pollen
Cnidii Rhizoma	Mori Ramulus	UlmiI Cortex
Codonopsis Pilosulae Radix	Morindae Radix	Visci Herba
Coicis Semen	Moutan Cortex	Viticis Fructus
Coptidis Rhizoma	Myristicae Semen	Xanthii Fructus

Appendix 2. The list of pesticides invested in herbal medicines

Acrinathrin	Etrimfos	Parathion-methyl
Aldrin	Fenamidone	Penconazole
Anilofos	Fenarimol	Pendimethalin
Azinphos-methyl	Fenazaquin	Permethrin
α,β,γ,δ-BHC	Fenbuconazole	Phenthoate
Bifenthrin	Fenitrothion	Phosalone
Bromacil	Fenobucarb	Phosmet
Bromopropylate	Fenothiocarb	Phosphamidone
Cadusafos	Fenoxanil	Pirimicarb
Captafol	Fenoxycarb	Pirimiphos-ethyl
Captan	Fenpropathrin	Pirimiphos-methyl
Carbophenothion	Fenthion	Probenazole
Chinomethionate	Fenvalerate	Prochloraz
Chlordane	Fipronil	Procymidone
Chlorfenapyr	Flonicamid	Profenofos
Chlorobenzilate	Fluazinam	Propisochlor
Chlorothalonil	Fludioxonil	Prothiofos
Chlorpyrifos	Flusilazole	Pyraclofos
Chlorpyrifos-methyl	Fusulfamid	Pyrazophos
Cycloprothrin	Flutolanil	Pyridaben
Cyflufenamid	Fluvalinate	Pyridalyl
Cyfluthrin	Folpet	Pyrimidifen
Cyhalothrin	Fosthiazate	Pyriminobac-methyl
Cypermethrin	Fthalide	Quinalphos
Cyproconazole	Furathiocarb	Quintozen
Cyprodinil	Heptachlor	Simeconazole
DDT	Imazalil	Tebufenpyrad
Deltamethrin	Indanofan	Tebupirimfos
Diazinon	Indoxacarb	Tefluthrin
Dichlofluanid	Iprobenfos(IBP)	Terbufos
Dicloran	Iprodion	Terbuthylazine
Dicofol	Iprovalicarb	Tetradifon
Dieldrin	Isazofos	Thiazopyr
Diethofencarb	Isofenphos	Thifluzamide
Dimepiperate	Isoprothiolane	Thiometon
Dimethenamid	Kresoxim-methyl	Tolclofos-methyl
Dimethoate	Malathion	Tolyfluanid
Dimethylvinphos	Mecarbam	Tralomethrin
Diniconazole	Mefenacet	Triadimefon
Diphenamid	Mepronil	Triazophos
Diphenylamine	Metconazole	Triflumuron
Dithiopyr	Methidathion	Triflumizole
Edifenphos	Methoxychlor	Vinclozolin
α-Endosulfan	Molinate	Zoxamide
β-Endosulfan	Myclobutanil	Buromutide
Endosulfan-SO4	Nitrapyrin	Metrafenone
Endrin	Nonachlor	Piperophos
EPN	Nuarimol	Dichlorvos
Esprocarb	Ofurace	Butachlor
Ethion	Oxadixyl	Hexaconazole
Ethoprophos	Paclobutrazol	Tebuconazole
Etoxazole	Parathion	