

LC-MS/MS를 이용한 서울시 유통 수산물의 잔류동물용의약품 모니터링

수산물검사팀

이혜진 · 박성규 · 홍미선 · 윤용태 · 이인숙 · 김무상 · 정 권

Monitoring of Veterinary Drug Residues in Commercial Fish by Using LC-MS/MS in Seoul

Marine Product Inspection Team

**Hye-jin Yi, Sung-kyu Park, Mi-sun Hong, Yong-tae Yoon,
In-sook Lee, Mu-sang Kim and Kweon Jung**

Abstract

The main aim of this study was to analyze commercial fish in Seoul for veterinary drug residues by using liquid chromatography-tandem mass spectrometry(LC-MS/MS). A total of 102 samples of freshwater fish(loach, eel, and catfish) and 108 samples of saltwater fish(flatfish, rockfish, sea bream, etc.) were evaluated. The coefficient of determination for the veterinary drugs was greater than 0.99. The limit of detection ranged from 0.0001 mg/kg to 0.0085 mg/kg, and the limit of quantification ranged from 0.0004 mg/kg to 0.0258 mg/kg. Recoveries of the detected veterinary drugs ranged from 50.1% to 107.5% in eel and 50.7% to 102.5% in rockfish, with the relative standard deviation of triplicates lower than 15%. Veterinary drugs were detected in 21.5%(n=22) of the freshwater fish and exceeded the maximum residue limit in two samples of loach. The veterinary drugs detected in freshwater fish were enrofloxacin, sulfadiazine, oxytetracycline, and florfenicol amine. Veterinary drugs were detected in 13%(n=14) of the saltwater fish. The veterinary drugs detected in saltwater fish were enrofloxacin, sulfadiazine, florfenicol, oxytetracycline, flumequine, ormethoprim, trimethoprim, and erythromycin.

Key words : veterinary drug, fish, LC-MS/MS

서론

국민소득의 향상과 건강에 대한 사회 전반의 관심이 높아지고, 수산물이 건강식품으로서 소비자의 선호가 높아지고 있다. 1인당 연간 수산물 소비량은 2001년 42.2kg에서 2014년에 58.9kg으로 증가하였고, 어패류 공급량 또한 전년대비 어류는 7.5% 패류는 21.1% 증가하였다(1, 2). 수산물의 수입액은 전년대비 1.1% 증가하였고 수산물 수입량 역시 꾸준히 증가하는 추세이며, 어업 생산량 및 양식 생산량 모두 전년대비 증가하였다. 그 중 천해양식 생산량은 2015년 1,662천 톤으로 2014년 1,547천 톤 대비 7.4% 증가하였다(3).

양식업은 가장 빠르게 성장하는 식품생산 분야 중 하나로, 세계 어류 공급의 40%를 차지하고 있으며 어류 생산량을 늘리고 고부가가치의 어종을 더 많이 공급하기 위하여 다양한 양식기술이 개발되고 있다(4~6). 수산물의 양식업은 공간적, 경제성 때문에 집약적 공간에서 단일 어종을 대량으로 사육해야 하는 특성상 전염병의 노출이 쉽고 질병의 전파 속도가 빨라 질 수 있다. 그렇기 때문에 질병예방 및 치료, 성장 촉진 및 사료효율 개선을 위해 전 세계적으로 사용되고 있는 다양한 동물용의약품이 필요하며, 적절한 동물용의약품의 사용은 건강한 수산생물의 생산성 증대 및 안전한 먹거리 제공에 기여할 수 있다(6~8).

축종 별 동물용의약품 판매량을 보면 돼지에서 가장 많이 판매되고 수산용, 닭, 소의 순으로 조사되었다. 수산용 동물용의약품은 2010년 이전까지는 20% 이하로 판매되었으나 2011년 이후에는 약 22~27%로 점차 증가 추세를 나타내고 있다(9).

동물용의약품의 사용으로 얻는 장점도 많이 있지만 단점으로는 암을 유발 하고 항생제 내성균 증가 및 항생제 잔류 문제 등 공중위생학적 안전성에 심각한 문제를 일으키기도 한다(4). 동물용의약품이 어류 체내에 잔류될 경우 사람이 섭취하였을 때, 인체 축적으로 인한 부작용을 배제할 수 없으므로 식품 중 동물용의약품을 효과적으로 관리하기 위해서는 잔류량 분석을 위한 신속하고 정확한 시험법의 확립이 우선되어야 한다. 그러나 수산물에 기준·규격이 설정된 동물용의약품을 검

출하기 위해서는 18번의 계열별 시험과 조작을 반복해야 하여 분석에 어려움이 많다(11). 이러한 문제점 해결을 위해 여러 계열의 동물용의약품을 분석하는 수산물 동시 다성분 시험법(12)이 식품 공전에 새롭게 추가되었다. 이 시험법을 통해 수산 동물용의약품을 한 번의 실험으로 분석할 수 있어, 분석 시간과 비용을 줄이고 신속한 검사 및 결과 도출을 가능하게 하였다(11).

따라서 본 연구에서는 2016년 현재 서울에서 유통 중인 수산물(담수어 및 해수어)에 대한 동물용의약품의 잔류 실태를 동시 다성분 시험법으로 광범위하게 모니터링하여, 동물용의약품의 기준·준수 여부 및 어종별 동물용의약품 사용 현황을 파악하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료

2015년 12월에서 2016년 11월까지 가락농수산물도매시장, 노량진수산시장, 대형마트 등 서울에서 유통되고 있는 담수어 및 해수어 중 총 210건을 대상으로 잔류동물용의약품을 분석하였다. 수거된 검체는 미꾸라지, 장어, 메기 등 담수어종 102건과 넙치, 조피볼락, 돔류 등 해수어종 108건이며 원산지는 표 1과 같다. 시료는 가식부만 분쇄하여 샘플 봉투(Nasco Whirl-Pak, USA)에 담아 밀봉하여 분석 전까지 냉동보관(-20℃)하였다.

2. 표준품 및 시약

표준품인 디플록사신 및 키타사마이신은 Wako (Tokyo, Japan), 날리딕스산, 노르플록사신, 시프로플록사신, 엔로플록사신 및 오픈록사신은 USP(MD, USA), 독시싸이클린, 설파구아니딘, 설파독신, 설파디아진, 설파메라진, 설파메타진, 설파메톡사졸, 설파메톡시피리다진, 설파모노메톡신, 설파퀴녹살린, 설파클로르피라진, 설파티아졸, 설파페나졸, 설피속사졸, 스피라마이신, 아목시실린, 암피실린, 에리스로마이신, 클로람페니콜, 클린다마이신, 테트라싸이클린, 티아몰린, 티아페니

Table 1. The list of fish species collected from local markets from December 2015 to November 2016

	Samples	Origins			Total
		Korea	China	Others	
Freshwater fish	Loach	15	20		35
	Eel	34			34
	Catfish	33			33
	Total	82	20		102
Saltwater fish	Flatfish	38			38
	Rockfish	21	1		22
	Sea bream series	7	6	11	24
	Others	9	12	3	24
	Total	75	19	14	108

콜 및 플로르페니콜아민은 Sigma(St. Louis, MO, USA), 링크마이신, 설파클로르피리다진, 세팔렉신, 옥소린산, 옥시테트라사이클린, 조사마이신, 클로르테트라사이클린, 프라지관텔 및 플로르페니콜은 Fluka(Büchs, Switzerland), 세프티오퍼, 데스후로일세프티오퍼, 설파디메톡신, 오르메토프림, 트리메토프림 및 플루메퀸은 Dr.Ehrentorfer(Augsburg, Germany)에서 구입하였다. 모든 표준물질은 메탄올에 용해하여 100 mg/kg로 제조하여 갈색유리병에 담아 -20℃에 보관하며 사용하였다. 실험에 사용한 아세토니트릴, 메탄올은 J.T.Baker 사의 HPLC등급 용매를 사용하였으며, 시험에 사용되는 증류수는 초순수제조기(Purelab Prima&Ultra Elga, U.K.)로 18 MΩ이상으로 정제하여 사용하였다.

3. 실험방법

1) 시료 전처리

시료 전처리는 식품공전(12) 중 수산물 검체 채취방법에 따라 균질화하여 사용하였고, 미꾸라지는 한국인 식생활 습관에 따라 전체 부위를 균질화하여 사용하였다. 시료 2g을 50 mL 원심분리관에 취하여 2 mM 개미산암모늄용액 10 mL를 가해 20 분간 진탕한 후, 10,000 G에서 10분간 원심분리하고 추출액을 다른 원심분리관에 취하였다. 분리된 추출액에 C₁₈ 분말 500 mg을 분산시킨 후 핵산 10 mL를 가하여 30초간 진탕하였다. 10,000 G에서 5

분간 원심분리하고, 하층액 중 5 mL만을 취해 새로운 원심분리관에 옮겼다. 40℃ 수욕상에서 액이 1 mL 남을 때까지 질소농축한 후, 0.2 μm PVDF 막 여과지로 여과하여 시험용액으로 하였다.

2) 기기분석

수산물 시료 중 동물용의약품 잔류분석을 위하여 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS/MS, Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry)를 사용하였고, 역상(C₁₈) 칼럼을 선택하였으며, 이동상으로 0.1% formic acid in water 와 0.1% formic acid in acetonitrile을 사용하였다. 대상성분의 이온화법은 ESI(electrospray ionization)법의 positive ion mode, negative ion mode를 사용하였다. LC-MS/MS 분석조건은 표 2~3과 같다.

3) 분석법 검증

분석의 타당성을 검증하기 위하여 CODEX 가이드라인에 준하여 검출한계, 정량한계, 직선성 및 회수율을 평가하였다. 동물용의약품 47종 중 잔류허용기준이 불검출인 물질의 경우 표준품을 0.0001~0.05 mg/kg 농도로 단계별 희석하였고, 잔류허용기준이 설정된 동물용의약품의 경우 0.001~0.5 mg/kg 농도로 단계별 희석하여 LC-MS/MS로 분석 후 검량선을 구하고, 각각 동물용의약품의 표준편차와 기울기를 이용하여 검출한계

Table 2. Analytical conditions of LC-MS/MS for veterinary drugs

Instrument	LC : Acquity UPLC(Waters, MA, USA) MS/MS : (Waters, MA, USA)		
UPLC conditions			
Column	ACQUITY UPLC®BEH C ₁₈ (1.7 μm, 2.1 × 100 mm)		
Column temp.	40°C		
Flow rate	0.4 mL/min		
Injection volume	5 μL		
Mobile phase	A : 0.1% formic acid in water B : 0.1% formic acid in acetonitrile		
Gradient table	Mobile phase		
	Time(min)	A(%)	B(%)
	0	90	10
	1	90	10
	6	60	40
	10	5	95
	15	5	95
	15.1	90	10
20	90	10	
MS/MS conditions			
Ionization mode	ESI(electrospray ionization)		
Capillary voltage	1.0 kV		
Source temp.	150°C		
Desolvation temp.	400°C		
Desolvation gas flow	650 L/hr		
Cone gas flow	20 L/hr		
Scan mode	MRM(multiple reaction monitoring)		

와 정량한계를 아래식으로 구하였다.

결과 및 고찰

$$\text{LOD(limit of detection)} = \frac{3\sigma}{S}$$

$$\text{LOQ (limit of quantification)} = \frac{10\sigma}{S}$$

(σ : Standard deviation of the blank,

S : The slope of the calibration curve)

회수율은 동물용의약품이 검출되지 않은 담수어 (장어)와 해수어(조피볼락) 시료를 이용하여 담수어 및 해수어에서 검출된 동물용의약품을 0.5 MRL과 1 MRL 수준이 되도록 표준용액을 첨가하여, 동일한 시료전처리 및 실험조건으로 3회 반복하여 구하였다.

1. 직선성, 검출한계, 정량한계 및 회수율

동물용의약품 47종 표준품을 0.0001~0.5 mg/kg 농도로 단계별 희석하여 LC-MS/MS로 측정하여 얻은 결과 상관관계수(R²)가 0.99 이상으로 CODEX에서 요구하는 0.95 이상이었다. 또한, 각 물질별 검출한계는 0.0001~0.0085 mg/kg, 정량한계는 0.0004~0.0258 mg/kg이며(표 4), 검출된 동물용의약품의 회수율은 표 5와 같았다. 평균 회수율은 장어의 경우 50.1~107.5%, 조피볼락의 경우 50.7~102.5%로 나타났으며, 설파디아진과 플루메퀸을 제외한 동물용의약품이 CODEX에서 요구하는 회수율 80~110% 및 RSD 15% 이하 기준에 만족하는 수준으로 나타났다.

Table 3. MRM transitions for veterinary drugs

Veterinary drugs	Ionization mode	Precursor ion, m/z	Product ion, m/z	Collision energy, eV
			114*	20
Amoxicillin	Positive	366	134	30
			349	8
			106	20
Ampicillin	Positive	350	114	30
			174	15
			106	27
Cefalexin	Positive	348	158	8
			174	15
			95	45
Ceftiofur	Positive	524	126	40
			241	17
			121	35
Chloramphenicol	Negative	321	152	15
			257	12
			98	40
Chlortetracycline	Positive	479	444	20
			462	17
			231	36
Ciprofloxacin	Positive	332	288	15
			314	20
			83	55
Clindamycin	Positive	425	126	27
			377	20
			126	30
Desfuroylceftiofur	Positive	430	227	22
			241	18
			299	30
Difloxacin	Positive	400	356	20
			382	20
			267	35
Doxycycline	Positive	445	321	30
			428	20
			245	25
Enrofloxacin	Positive	360	316	20
			342	22
			83	42
Erythromycin	Positive	734	116	44
			158	28

Table 3. (Continued)

Veterinary drugs	Ionization mode	Precursor ion, m/z	Product ion, m/z	Collision energy, eV
			119	32
Florfenicol	Negative	356	185	22
			338	8
			91	45
Florfenicol amine	Positive	248	130	25
			230	12
			126	46
Flumequine	Positive	262	202	32
			244	20
			109	40
Josamycin	Positive	828	174	32
			229	30
			83	45
Kitasamycin	Positive	772	109	42
			174	30
			82	64
Lincomycin	Positive	407	126	30
			359	18
			104	38
Nalidixic acid	Positive	233	187	25
			215	15
			205	30
Norfloxacin	Positive	320	233	25
			276	15
			261	25
Ofloxacin	Positive	362	318	18
			344	20
			81	42
Ormethoprim	Positive	275	123	24
			259	27
			160	36
Oxolinic acid	Positive	262	216	28
			244	20
			201	44
Oxytetracycline	Positive	461	337	30
			426	18
			233	25
Pefloxacin	Positive	334	290	20
			316	20

Table 3. (Continued)

Veterinary drugs	Ionization mode	Precursor ion, m/z	Product ion, m/z	Collision energy, eV
			55	32
Praziquantel	Positive	313	132	32
			203	16
			83	25
Spiramycin	Positive	422	88	35
			174	20
			65	43
Sulfachlorpyrazine	Positive	285	92	30
			156	17
			92	30
Sulfachlorpyridazine	Positive	285	108	25
			156	15
			65	38
Sulfadiazine	Positive	251	92	26
			156	14
			92	28
Sulfadimethoxine	Positive	311	108	28
			156	20
			92	32
Sulfadoxine	Positive	311	108	26
			156	18
			92	22
Sulfaguandinine	Positive	215	108	20
			156	14
			92	26
Sulfamerazine	Positive	265	108	24
			156	16
			92	30
Sulfamethazine	Positive	279	124	22
			186	18
			92	28
Sulfamethoxazole	Positive	254	108	22
			156	16
			92	30
Sulfamethoxypridazine	Positive	281	108	26
			156	16
			92	30
Sulfamonomethoxine	Positive	281	108	26
			156	18

Table 3. (Continued)

Veterinary drugs	Ionization mode	Precursor ion, m/z	Product ion, m/z	Collision energy, eV
Sulfaquinoxaline	Positive	301	92	30
			108	26
			156	16
Sulfathiazole	Positive	256	92	25
			108	25
			156	15
Sulfisoxazole	Positive	268	92	28
			113	14
			156	12
Tetracycline	Positive	445	98	42
			154	28
			410	20
Thiamphenicol	Pegative	354	185	20
			227	14
			292	10
Tiamulin	Positive	494	73	53
			119	34
			192	19
Trimethoprim	Positive	291	126	24
			230	24
			261	26

* The bold texts are quantification ions.

Table 4. Validation results of the analytical method for veterinary drugs

Veterinary drugs	Coefficient of determination(R^2) ^{a)}	LOD(mg/kg) ^{b)}	LOQ(mg/kg) ^{c)}
Amoxicillin	0.9992	0.0004	0.0013
Ampicillin	0.9999	0.0008	0.0023
Cefalexin	0.9999	0.0019	0.0058
Ceftiofur	0.9999	0.0004	0.0012
Chloramphenicol	0.9997	0.0002	0.0006
Chlortetracycline	0.9997	0.0016	0.0049
Ciprofloxacin	0.9999	0.0016	0.0047
Clindamycin	0.9987	0.0010	0.0029
Desfuroylceftiofur	0.9994	0.0007	0.0021
Difloxacin	0.9999	0.0004	0.0013
Doxycycline	0.9985	0.0085	0.0257
Enrofloxacin	0.9998	0.0021	0.0064
Erythromycin	0.9999	0.0019	0.0057
Florfenicol	0.9998	0.0054	0.0162
Florfenicol amine	0.9999	0.0007	0.0020

Table 4. (Continued)

Veterinary drugs	Coefficient of determination(R^2) ^{a)}	LOD(mg/kg) ^{b)}	LOQ(mg/kg) ^{c)}
Flumequine	0.9999	0.0019	0.0058
Josamycin	0.9999	0.0002	0.0007
Kitasamycin	0.9999	0.0016	0.0048
Lincomycin	0.9988	0.0017	0.0051
Nalidixic acid	0.9999	0.0030	0.0091
Norfloxacin	0.9993	0.0003	0.0009
Ofloxacin	0.9998	0.0006	0.0017
Ormethoprim	0.9999	0.0021	0.0063
Oxolinic acid	0.9998	0.0030	0.0090
Oxytetracycline	0.9995	0.0006	0.0018
Pefloxacin	0.9977	0.0022	0.0066
Praziquantel	0.9996	0.0037	0.0111
Spiramycin	0.9989	0.0004	0.0013
Sulfachlorpyrazine	0.9999	0.0010	0.0031
Sulfachlorpyridazine	0.9999	0.0006	0.0019
Sulfadiazine	0.9999	0.0013	0.0039
Sulfadimethoxine	0.9999	0.0010	0.0029
Sulfadoxine	0.9999	0.0058	0.0176
Sulfaguanidine	0.9999	0.0008	0.0025
Sulfamerazine	0.9998	0.0006	0.0017
Sulfamethazine	0.9998	0.0009	0.0027
Sulfamethoxazole	0.9999	0.0012	0.0036
Sulfamethoxyipyridazine	0.9999	0.0014	0.0042
Sulfamonomethoxine	0.9999	0.0013	0.0039
Sulfaphenazole	0.9997	0.0014	0.0042
Sulfaquinoxaline	0.9999	0.0036	0.0108
Sulfathiazole	0.9999	0.0071	0.0216
Sulfisoxazole	0.9999	0.0025	0.0075
Tetracycline	0.9993	0.0001	0.0004
Thiamphenicol	0.9982	0.0085	0.0258
Tiamulin	0.9999	0.0013	0.0038
Trimethoprim	0.9999	0.0007	0.0022

a) Correlation coefficient

b) LOD : Limit of detection

c) LOQ : Limit of quantification

Table 5. Recovery rates of detected veterinary drugs in fish(n=3)

Veterinary drugs	Spiked Conc. (mg/kg)	Eel		Rockfish	
		Recovery(%)		Recovery(%)	
		Mean ± SD ^{a)}	RSD(%) ^{b)}	Mean ± SD ^{a)}	RSD(%) ^{b)}
Enrofloxacin	0.5 MRL	100.6 ± 9.3	9.3	88.9 ± 3.7	4.2
	1 MRL	102.5 ± 5.6	5.5	86.6 ± 4.8	5.5
Sulfadiazine	0.5 MRL	79.5 ± 4.8	6.1	74.4 ± 5.9	7.9
	1 MRL	74.3 ± 4.8	6.4	76.1 ± 3.3	4.3
Oxytetracycline	0.5 MRL	98.3 ± 5.8	5.9	80.6 ± 4.3	5.3
	1 MRL	88.9 ± 4.9	5.5	89.8 ± 8.1	9.0
Florfenicol	0.5 MRL	87.3 ± 6.2	7.1	88.4 ± 2.7	3.1
	1 MRL	90.8 ± 2.0	2.2	90.7 ± 3.3	3.6
Florfenicol amine	0.5 MRL	97.8 ± 2.2	2.2	102.5 ± 5.5	5.3
	1 MRL	85.1 ± 1.9	2.3	92.7 ± 2.6	2.8
Flumequine	0.5 MRL	50.1 ± 2.4	4.8	50.7 ± 5.1	10.0
	1 MRL	56.5 ± 1.3	2.3	57.8 ± 2.1	3.6
Ormethoprim	0.5 MRL	100.7 ± 4.2	4.1	80.0 ± 7.2	9.0
	1 MRL	89.9 ± 10.8	12.1	80.2 ± 4.8	6.0
Trimethoprim	0.5 MRL	107.5 ± 7.7	7.2	81.6 ± 7.4	9.0
	1 MRL	103.2 ± 4.3	4.1	80.5 ± 5.0	6.2
Erythromycin	0.5 MRL	99.6 ± 7.5	7.6	81.0 ± 4.1	5.0
	1 MRL	83.1 ± 3.4	4.0	90.7 ± 3.3	3.6

a) Mean ± standard deviation

b) Relative standard deviation

2. 담수어종 동물용의약품 동시분석 결과

서울 시내 도매시장에서 유통되는 담수어종의 동물용의약품 모니터링 결과는 표 6에 나타내었다. 담수어종에서 검출된 잔류동물용의약품은 표 6에서 보는바와 같이 총 4종으로, 22건이며 검출률은 21.5%이다.

어종별 검출빈도를 살펴보면 미꾸라지에서 15건이 검출되어 분석건수 대비 검출률 42.8%로 가장 높았고, 부적합 또한 2건으로 분석건수 대비 부적합률 5.7%를 보였다. 장어는 분석건수 34건 중 7건이 검출되어 분석건수 대비 검출률 20.5% 보였고, 메기에서는 잔류동물용의약품이 검출되지 않았다.

물질별 검출빈도를 보면 가장 많이 검출된 잔류

동물용의약품은 엔로플록사신으로 15건(68.2%), 설파디아진 5건(12.8%), 플로르페니콜아민(4.5%)과 옥시테트라사이클린(4.5%) 각각 1건으로 조사되었다. 검출농도는 엔로플록사신에서 0.02~0.38 mg/kg, 설파디아진 0.01~0.04 mg/kg, 옥시테트라사이클린 0.1 mg/kg, 플로르페니콜아민 0.01 mg/kg 검출되었다. 이 중 계열별 개별시험법을 통해 정량했을 때 중국산 미꾸라지 2건에서 엔로플록사신(시프로플록사신과 함으로서)의 잔류허용기준인 0.1 mg/kg을 초과한 것으로 나타났다.

동물용의약품 모니터링 결과, 담수어종에서 가장 많이 검출되는 물질은 엔로플록사신으로 미꾸라지에서 빈번하게 검출되고 있음을 알 수 있었다. 식품의약품안전처의 연구보고서(11)의 결과를

보면 미꾸라지 54건 중 엔로플록사신이 19건 검출되었고, 이 중 5건이 부적합으로 판정되어 본 연구결과와 매우 유사하였다.

계절별로 시료를 수거하여 플루오르퀴놀론계열의 동물용의약품 잔류량을 조사한 연구 결과를 보면, 하절기에 다양한 동물용의약품을 사용하였으며 검출량 또한 많은 것으로 나타났다(13). 이 결과와 유사하게 본 연구에서도 플루오르퀴놀론계열

인 엔로플록사신의 검출은 기온이 상승하는 초여름부터 증가하였고, 부적합 처리된 미꾸라지도 7~8월에 기준을 초과하였는데, 이는 수입산 미꾸라지를 유통 시키는 과정 중 동물용의약품을 과잉 사용하여 기준치를 초과하여 검출된 것으로 추측해 볼 수 있다. 이런 결과를 통해 엔로플록사신의 사용과 수입산 미꾸라지에 대한 잔류 동물용의약품의 집중적인 조사가 필요하다고 판단된다.

Table 6. Incidence of veterinary drugs in freshwater and saltwater fish

	Samples	Analyzed samples	Detected samples	Kind of veterinary drugs
Freshwater fish	Loach	35	15	Enrofloxacin
	Eel	34	7	Sulfadiazine, Oxytetracycline, Florfenicol amine
	Catfish	33	0	-
	Total	102	22	
Saltwater fish	Flatfish	38	7	Sulfadiazine, Oxytetracycline, Florfenicol, Flumequine
	Rockfish	22	7	Enrofloxacin, Ormethoprim
	Sea bream series	24	0	Sulfadiazine, Erythromycin, Trimethoprim
	Others	24	0	-
	Total	108	14	

Table 7. Detected number, residue level and MRL of each veterinary drugs in freshwater fish
(unit : number)

Veterinary drugs	Loach	Eel	Catfish	Total	Ratio(%)	Residue level (mg/kg)	MRL (mg/kg)
Enrofloxacin	15	ND*	ND*	15	68.2	0.02~0.38	0.1 ^{a)}
Sulfadiazine	ND*	5	ND*	5	22.8	0.01~0.04	0.1 ^{b)}
Oxytetracycline	ND*	1	ND*	1	4.5	0.1	0.2 ^{c)}
Florfenicol amine	ND*	1	ND*	1	4.5	0.01	0.2 ^{d)}
Total	15	7	0	22	100.0	-	-
Ratio(%)	68.2	31.8	0	100.0	-	-	-

ND*: Not Detected

a) sum of enrofloxacin and ciprofloxacin

b) sum of all sulfonamides

c) sum of oxytetracycline, chlortetracycline and tetracycline

d) sum of florfenicol and florfenicol amine

또한, 장어에서는 동물용의약품 중 설파디아진이 5건으로 가장 많이 검출되었다. 설파디아진은 설폰아마이드계 항균제로 상대적으로 투여가 쉽고 저렴하며 광범위한 항균 작용을 하기 때문에 가장 흔하게 사용되는 물질이다(14). 설폰아마이드계는 그람양성균, 그람음성균 및 간균, 방선균 등 세균에 의한 질병과 원충에 의한 질병 치료에 사용된다(14). 한국에서는 수산물에 사용할 수 있는 동물용의약품으로 허가되어 판매되고 있지만, 설폰아마이드가 인체 내 잔류 시 암을 유발하거나 알러지 과민반응 등 다양한 위험성을 가지고 있기 때문에 설폰아마이드계열에 대한 추가 실험을 통해 어류 내 잔류실태를 지속적으로 파악해야 한다고 생각된다(15).

3. 해수어종 동물용의약품 동시분석 결과

해수어종에 대한 동물용의약품 분석결과는 전체 108건 중 14건(13%)으로 조사되었다(표 6). 어종별로 살펴보면 넙치와 조피볼락에서 각각 7건씩 검출되었으며 돔류 및 기타 어종에서는 검출되지 않았다.

물질별로 분석결과를 살펴보면, 담수어종 보다 많은 총 8종의 동물용의약품이 검출되었다(표 8). 미꾸라지에서 많이 검출된 엔로플록사신은 조피볼락에서 1건(7.1%) 검출되었고, 설파디아진은 넙치와 조피볼락에서 각각 1건씩 검출되어 총 2건(14.3%) 검출되었다. 옥시테트라사이클린(14.3%), 플로르페니콜(14.3%), 플루메퀸(14.3%)은 넙치에서 2건씩 검출되었으며, 오르메토프림(14.3%)과 트리메토프림(14.3%)은 조피볼락에서 2건씩 검출되었고, 에리쓰로마이신은 조피볼락에서 1건(7.1%) 검출되었다. 검출농도는 엔로플록사신 0.01 mg/kg, 설파디아진 0.02~0.04 mg/kg, 옥시테트라사이클린 0.05~0.13 mg/kg, 플로르페니콜 0.02~0.08 mg/kg, 플루메퀸 0.02~0.04 mg/kg, 오르메토프림 0.01~0.04 mg/kg, 트리메토프림 0.006~0.024 mg/kg, 에리쓰로마이신 0.03 mg/kg 검출되었다.

넙치에서 2건 검출된 옥시테트라사이클린은 테트라사이클린계열 중에서 가장 광범위한 항균 작용을 나타내는 항생물질(16)로 방어, 참돔, 넙치, 우럭 등 거의 모든 양식 어종의 비브리오증, 연쇄

Table 8. Detected number, residue level and MRL of each veterinary drugs in saltwater fish (unit : number)

Veterinary drugs	Flatfish	Rockfish	Sea bream series	Others	Total	Ratio (%)	Residue level(mg/kg)	MRL (mg/kg)
Enrofloxacin	ND*	1	ND*	ND*	1	7.1	0.01	0.1 ^{a)}
Sulfadiazine	1	1	ND*	ND*	2	14.3	0.02~0.04	0.1 ^{b)}
Oxytetracycline	2	ND*	ND*	ND*	2	14.3	0.05~0.13	0.2 ^{c)}
Florfenicol	2	ND*	ND*	ND*	2	14.3	0.02~0.08	0.2 ^{d)}
Flumequine	2	ND*	ND*	ND*	2	14.3	0.02~0.04	0.5
Ormethoprim	ND*	2	ND*	ND*	2	14.3	0.01~0.04	0.1
Trimethoprim	ND*	2	ND*	ND*	2	14.3	0.006~0.024	0.05
Erythromycin	ND*	1	ND*	ND*	1	7.1	0.03	0.2
Total	7	7	0	0	14	100.0	-	-
Ratio(%)	50.0	50.0	0	0	100.0	-	-	-

ND*: Not Detected

a) sum of enrofloxacin and ciprofloxacin

b) sum of all sulfonamides

c) sum of oxytetracycline, chlortetracycline and tetracycline

d) sum of florfenicol and florfenicol amine

상구균증, 아가미부식증과 같은 세균성 질병의 예방과 치료를 위하여 사용되고 있다(17~19). 하지만 옥시테트라사이클린 역시 장기간의 사용 또는 오남용으로 인하여 항균물질의 내성을 증대시켜 항균물질의 치료 효과를 저하시키고 있는 것으로 보고되고 있으며(19), 어류의 면역능을 현저히 저하시킨다고 알려져 있어 동물용의약품의 사용량 및 휴약기간에 대한 철저한 교육이 필요하다고 사료된다(8).

한편 국내산 조피볼락 1건에서 3종류의 동물용의약품이 동시에 검출되었다. 검출된 동물용의약품은 설파디아진, 트리메토프림, 에리스로마이신으로 이 물질들은 복합제제로 승인되어 판매되고 있으며 넙치 및 조피볼락의 연쇄상구균증, 비브리오행증, 폐양병, 에드워드스병 등의 경구 치료제로 사용되고 있으므로, 복합제제로 사용 중인 동물용의약품을 파악하여 모니터링을 확대할 필요가 있을 것으로 생각된다(8).

식품의약품안전처 연구보고서(11), 김 등(20) 및 김 등(21)의 연구를 보면 넙치의 경우 페니실린계열의 아목시실린이 주로 많이 검출되었고, 부적합 또한 많았으나 서울시에 유통 중인 넙치에서는 아목시실린이 검출되지 않아 아목시실린에 대한 관리는 잘 되고 있는 것으로 생각된다.

국내에서 생산되는 양식어류는 20여종에 이르지 만, 넙치와 조피볼락 2개 어종이 물량 및 금액기준으로 전체 어류 양식 생산의 약 80%를 차지하고 있다(22). 넙치와 조피볼락은 대부분 생선회, 생선초밥 또는 탕으로 섭취하는 수산물인 만큼 인체에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 가능성이 높아 국민 보건과 안전을 위해 보다 체계적인 수산물 관리가 더욱 필요한 상황으로 판단된다.

유통 중 해수어종에 대한 동물용의약품 잔류문제는 심각한 수준이 아니었으며 검출되더라도 모두 기준 이하로 비교적 안전한 것으로 판단되나, 해수어종에서 검출된 동물용의약품의 종류가 담수어종에 비해 더 다양하게 검출된 결과로 보아 동시 다성분 시험법을 이용한 해수어종 중 잔류동물용의약품의 모니터링을 확대할 필요성이 있다고 생각한다.

요 약

서울 시내 도매시장에서 유통되는 미꾸라지, 장어, 메기 등 담수어종과 넙치, 돛류, 조피볼락 등 해수어종 210건을 대상으로 LC-MS/MS를 이용해 잔류동물용의약품을 모니터링 하였다. 상관계수(R^2)는 0.99 이상으로 CODEX에서 요구하는 0.95 이상이었고, LOD는 0.0001~0.0085 mg/kg, LOQ는 0.0004~0.0258 mg/kg이었다. 담수어종 및 해수어종에서 검출된 동물용의약품의 회수율은 설파디아진과 플루메퀸을 제외한 동물용의약품이 CODEX에서 요구하는 회수율 80~110% 및 RSD 15% 이하 기준에 만족하는 수준으로 나타났다. 동물용의약품 모니터링 결과, 담수어종에서 검출된 동물용의약품은 엔로플록사신, 설파디아진, 옥시테트라사이클린, 플로르페니콜아민 총 4종으로, 미꾸라지 15건과 장어 7건에서 총 22건이 검출되어 검출률은 21%이었으며, 가장 많이 검출된 동물용의약품은 엔로플록사신으로 미꾸라지에서 68.2% 검출되었다. 이 중 중국산 미꾸라지 2건에서 엔로플록사신(시프로플록사신과 합으로서)의 잔류허용기준인 0.1 mg/kg을 초과한 것으로 나타났다. 해수어종에서 검출된 동물용의약품은 엔로플록사신, 설파디아진, 옥시테트라사이클린, 플로르페니콜, 플루메퀸, 오르메토프림, 트리메토프림, 에리스로마이신 총 8종으로, 넙치와 조피볼락에서 각각 7건씩 총 14건이 검출되어 검출률은 13%로 조사되었다.

참고문헌

1. 수산물 소비량(연간 1인당)과 자급률 : 통계청 e-나라지표(<http://www.index.go.kr>), 2016.
2. 식품수급표 : 한국농촌경제연구원
3. 어업생산량 및 양식량 : 통계청 e-나라지표 (<http://www.index.go.kr>), 2016.
4. David W.Cole, Richard Cole, Steven J. Gaydos, Jon Gray, Greg Hyland, Mark L. Jacques, Nicole Powell-Dunford, Charu Sa-

- whney, William W. Au : Aquaculture: Environmental, toxicological, and health issues. International journal of hygiene and environmental health, 212:369~377, 2009.
5. Ganna Fedorova, Vaclav Nebesky, Tomas Randak, Roman Grabic : Simultaneous determination of 32 antibiotics in aquaculture products using LC-MS/MS. Chemical papers, 68(1):29~36, 2014.
 6. 최희진, 정보경, 박원희, 한창호, 박영애, 김무상, 정권 : 수산물 중 동물용 의약품에 대한 잔류실태조사. 서울특별시 보건환경연구원보, 50:82~90, 2014.
 7. 이영민, 조경덕 : 식품 중 잔류동물용 의약품 분석기술 동향. 한국공중보건학회, 53(1): 27~37, 2016.
 8. 양식장 항생제 저감관리방안 및 기생충구제제의 환경영향에 관한 연구용역 : 농림수산식품부, 2008.
 9. 2015년도 「국가 항생제 사용 및 내성 모니터링」-가축, 축산물- : 농림축산부, 2016.
 10. 박상욱, 이상호, 안종훈, 정영지, 김성철, 김지연, 금은희, 성주현, 김상엽, 장영미, 강찬순 : Macrolide계 항생물질 동시분석법 확립 및 모니터링. 한국식품과학회지, 42(3):287~291, 2010.
 11. 이규식 등 : 국내유통 수산물의 동물용의약품 잔류실태조사 및 노출평가. 식품의약품안전처 연구보고서, 2014.
 12. 식품공전 : 식품의약품안전처, 2016.
 13. 심길보, 목종수, 조미라, 김풍호, 이태식, 김지희, 조영제 : 시중 유통 자연산 및 양식산 활어의 항생제 잔류. 한국수산과학회지, 43(1): 12~17, 2010.
 14. 위헤프로파일-설파제 : 식품의약품안전처
 15. So Young Won, Chang Hee Lee, Hye Sook Chang, Su Ok Kim, Sun Hee Lee, Dong Sul Kim : Monitoring of 14 sulfonamide antibiotic residues in marine products using HPLC-PDA and LC-MS/MS. Food Control, 22:1101~1107, 2011.
 16. Lucia Santos, Fernando Ramos : Analytical strategies for the detection and quantification of antibiotic residues in aquaculture fishes: A review. Trends in Food Science & Technology, 52:16~30, 2016.
 17. 정승희, 최동립, 김진우, 조미라, 서정수, 지보영 : Oxytetracycline을 근육 주사한 넙치의 약물동태학적 특성. 한국어병학회지, 22(1): 91~95, 2009.
 18. 최동미, 정지윤, 장문익, 임무혁, 박건상, 홍무기 : 식품 중 테트라사이클린계 항생물질의 분석. 한국분석과학회지, 18(3):250~256, 2005.
 19. 이희정, 이태식, 손광태, 김풍호, 조미라, 박미정, 이영호 : HPLC를 이용한 어패류 중의 테트라사이클린계 항생제 분석방법 개발. 한국수산과학회지, 38(6):372~378, 2005.
 20. 김희연, 정소영, 최선희, 이진숙, 최인선, 조민자, 신민수, 송재상, 최재천, 박희옥, 하상철, 신일식, 서은채 : 국내 유통 식품의 잔류 동물용의약품 모니터링. 한국식품과학회지, 42(6):653~663, 2010.
 21. 김희연, 최희주, 김용훈, 최선희, 정소영, 이희정, 김재인, 최계선, 최재천 : 식품 중 아목시실린, 암피실린, 옥소린산 및 플루메퀸의 분석. 한국식품과학회지, 41(5):490~497, 2009.
 22. 황기형, 마창모, 이남수 : 양식어류의 소비변화 분석과 대응방안 연구. 한국해양수산개발원, 2008.