

유통 한방 액상차 등의 농약 안전성 검사

잔류농약검사팀

김윤희 · 박경애 · 정소영 · 최채만 · 조성애 · 이경아 · 박혜원 · 이상미 · 유인실 · 정 권

A Study on the Safety of Pesticides in Traditional Korean Tea

Residue Pesticide Inspection Team

**Yun-hee Kim*, Kyung-ai Park, So-young Jung,
Chea-man Choi, Sung-ae Jo, Kyung-ah Lee, Hae-won Park,
Sang-mi Lee, In-sil Yu and Kweon Jung**

Abstract

This study was carried out to investigate the pesticide residues in processed Korean traditional herbal tea, using a number of multi-residue methods, viz., gas chromatograph electron capture detection, gas chromatograph nitrogen phosphorous detection, and gas chromatograph mass spectrometry. A total of 68 samples were analyzed that had been chosen from 60 items. There were 31 bottles of liquid tea, 24 ginseng-red ginseng beverages, and 13 mixed beverages made from Korean herbal tea materials usually found in marts and pharmacies. Analysis of the residual pesticides showed that not all the samples contained pesticides, and the results confirmed that none of the samples posed a risk to human health.

Key words : Traditional Korean herbal tea, liquid tea, ginseng-red ginseng beverage, mixed beverage

서 론

고령화 사회에 접어들면서 건강한 삶에 대한 관심이 높아짐에 따라 건강기능식품, 건강 음료, 한방차, 전통식품, 천연 감미료 등 건강증진을 위한 산업은 꾸준히 새로운 상품을 시장에 출시하고 있다. 그 중에서 한방차는 예로부터 질병의 치료와

예방을 위해 마셨던 우리나라의 전통차로 결명자차, 구기자차, 둥글레차 등 여러 종류가 있으며, 과거에는 대부분 약용식물에 물을 넣고 다려서 마셨지만, 현대에 와서는 침출차, 액상차 등으로 가공되어 보다 쉽게 한방차를 즐길 수 있게 되었다(1~2). 한방차 가공품은 식품공전의 다류에 속하며 그 정의는 식물성 원료를 주원료로 제조가공한 기호성 식품으

로 침출차, 액상차, 고행차를 말한다(3).

2016년 통계에 의하면 국내 다류 생산량은 2007년 33.2만 톤에서 2014년 46.4만 톤으로 39.7% 증가했으며, 생산액은 같은 기간 약 4,922 억원에서 8,197억 원으로 약 66.6% 증가했는데 그 중 액상차의 비중이 절반 이상을 차지하였다(4). 액상차는 물에 우려내거나 타서 먹어야하는 침출차와 고행차에 비해 바로 음용할 수 있는 간편함과 휴대성을 갖고 있으므로 바쁜 현대인의 요구를 충족시켜 줄 수 있는 장점이 있어 앞으로도 생산이 증가할 것으로 예상된다. 액상차는 식품공전에 의하면 “식물성 원료를 주원료로 하여 추출 등의 방법으로 가공한 것이거나 이에 식품 또는 식품첨가물을 가한 시럽상 또는 액상의 기호성 식품”으로 정의하고 있다(3).

한방차 원료로 만들어진 가공품 중에서 액상차와 같이 간편하게 음용할 수 있는 다른 유형은 음료류의 인삼·홍삼음료와 기타음료를 들 수 있고 식품공전의 정의는 다음과 같다. 첫째, 인삼·홍삼음료는 “인삼, 홍삼 또는 가용성 인삼·홍삼 성분에 식품 또는 식품첨가물을 가하여 제조한 것으로서 직접 음용하는 것”을 말하고, 둘째, 기타음료는 “먹는 물에 식품 또는 식품첨가물 등을 가하여 제조하거나 동식물성 원료를 이용하여 음용할 수 있도록 가공한 것으로 다른 식품유형이 정하여지지 아니한 음료”를 말한다(3).

즉, 한방차 원료로 만들어진 액상차, 인삼·홍삼음료, 기타음료는 원료의 종류와 제조방식에 따라 다르게 분류하고 있지만, 약용식물 원료로 제조되어 건강에 도움을 줄 수 있는 음료라는 공통점을 가지고 있다.

약용식물 원료는 재배 및 생산 단계에서는 농산물로 취급되지만, 유통단계에서 식품용과 의약품용으로 나뉘어져 식품용은 식·약공용농산물로서 식품위생법을 따르고, 의약품용은 규격품 한약재로 분류되어 약사법에 의해 대한민국약전에 따라 품질관리 된다. 그러므로 동일한 품목이라도 사용 목적에 따라 품질규격과 유해물질 기준이 다르게 적용되고 있다(5~7). 이러한 이원적 관리체계는 관련 종사자와 소비자에게 혼란을 일으켜 문제가 될 수 있는데, 실제로 수입 및 유통 과정에서 비교

적 관리기준이 덜 엄격한 식·약공용농산물이 한약재로 위·변조되거나 불법 유통되는 사례가 발생하기도 하였다(8).

이에 본원에서는 유통되는 식·약공용농산물의 안전성관리를 위해 “생약 등의 잔류 오염물질 기준 및 시험방법”에 근거하여 식·약공용농산물의 위해물질검사를 매년 실시하고 있다(9). 최근 3년간 잔류농약 검사결과 구기자(*Lycii Fructus*), 대추(*Zizyphi Fructus*), 복분자(*Rubi Fructus*), 산수유(*Corni Fructus*), 진피(*Citri Unshii Pericarpium*), 천궁(*Cnidii Rhizoma*) 등에서 cypermethrin, cyhalothrin, chlorpyrifos 등의 농약이 검출되었는데, 이들은 한방차 원료로 자주 사용되는 원료들이었다(표 1). 한방차 원료의 잔류농약에 관한 김 등의 연구에 의하면 길경(도라지), 천궁 등에서 DDT, ethoprophos등이 검출되었고 보고되기도 하였다(10). 그러나, 이와 같은 연구는 한방차 원료의 잔류농약 실태는 알 수 없으나, 실제 섭취하는 제품형태의 농약 잔류량은 알 수 없어, 마트나 약국에서 유통되는 한방차 원료로 만들어진 액상차 등을 수집하여 잔류농약을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 시험재료 및 시약

시료는 서울의 대형마트와 약국에서 유통되는 한방차 원료로 만들어진 액상차 31건 인삼·홍삼음료 24건, 혼합음료 13건을 포함해 총 60품목 68건을 수집하여 잔류농약을 검사하였다. 액상차의 종류는 헛개차, 쌍화차, 도라지차, 옥수수수염차, 둥글레차, 산수유차 등이었고, 인삼·홍삼음료의 종류는 인삼드링크와 홍삼추출음료가 있었고, 혼합음료의 종류는 복분자 음료, 오미자 음료, 울금 음료, 대추 음료, 헛개 음료 등이었다. 조사대상 농약은 대한민국약전의 생약시험법에 해당하는 chlorfenapyr 등 33종에 대해 정밀하게 분석하였고(11), 이를 포함하는 150여종의 농약에 대해 정성분석하였다. 농약표준품은 Sigma-Aldrich Inc(USA), Chem Service(USA), Dr. Ethrenstorfer GmbH(Germany),

Table 1. Residual pesticide of agricultural used for food and drug from 2014 to 2016 provided by SIHE(Seoul Institute of Health and Environment)

Medicinal herb	No. of samples	No. of Detected samples	Detection rate (%)	Detected Pesticide (frequency)
<i>Lycii Fructus</i>	27	18	66.7	Bifenthrin(1), Cypermethrin(5), Cyhalothrin(3), Chlorothalonil(3), Chlorpyrifos(1), Chlorfenapyr(1), Tebufenpyrad(1), Fenarimol(1), Pyridaben(2)
<i>Chrysanthemi Zawadskii Herba</i>	6	1	16.7	Kresoxim-methyl(1), Chlorothalonil(1), Chlorfenapyr(1), Tebuconazole(1)
<i>Zizyphi Fructus</i>	8	4	50.0	Cypermethrin(1), Cyhalothrin(1), Fenarimol(1), Fenvalerate(1)
<i>Rubi Fructus</i>	16	2	12.5	Kresoxim-methyl(1), Chlorpyrifos(1)
<i>Adenophorae Radix</i>	5	1	20.0	Endosulfan(1)
<i>Crataegi Fructus</i>	18	1	5.6	Cypermethrin(1)
<i>Corni Fructus</i>	21	3	14.3	Cyhalothrin(2), Chlorpyrifos(1)
<i>Citri Unshii Pericarpium</i>	10	1	10.0	Cypermethrin(1)
<i>Cnidii Rhizoma</i>	19	1	5.3	Ethoprophos(1)
<i>Taraxaci Herba</i>	16	1	16.7	Bifenthrin(1), Cypermethrin(1)

Wako Pure Chemical(Japan) 등을 사용하였으며, 추출에 사용된 아세토니트릴은 Fisher Scientific Korea Ltd(Korea) 제품을 사용하였고, 헥산과 아세톤은 Kanto chemical(Japan), 염화나트륨은 Junsei Chmical(Japan), 정제 카트리지는 Agilent technologies(USA)사의 florisil (1,000 mg, 6 mL)을 사용하였다.

2. 분석 장비

분석기기로 사용한 Gas Chromatograph-Electron Capture Detector(GC-ECD)와 Gas Chromatograph-Nitrogen Phosphorous Detector(GC-NPD)는 Agilent 사의 7890 series였다. 농약의 확인을 위해서 Agilent 5975 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(GC-MS)를 사용하였다. 시료의 추출에는 제이오텍사(Seoul, Korea)의 회전식진탕기와 Omni Macro Homogenizer(Kennesaw, USA)를 사용하였다.

시료농축을 위한 질소농축기는 Organomation Associates, Inc.의 N-EVAP TM 112(Berlin, USA)를 사용하였다.

3. 실험방법

시료의 전처리와 분석방법은 식품공전의 다중농약다성분분석법 제2법을 응용하였고 GC-ECD, GC-NPD, GC-MS 각각의 분석조건은 표 2~3과 같다.

액상의 시료 50 mL에 아세토니트릴 100 mL를 넣고 분쇄기(Omni mixer)에 약 2분간 균질화 및 추출하여 그 액을 염화나트륨 10~15g이 들어있는 분리 병에 넣고 강하게 흔들어서 30분 이상 정치시킨 후 아세토니트릴층을 분리하였다. 시료의 특성상 수분 함량이 높은 점을 감안하여 용매층을 40 mL 취하여 40℃ 이하의 수욕 중에서 감압 농축하여 용매를 날려버리고 잔류물은 20% 아세톤 함유 헥산 4 mL에 녹여 정제하였다.

3. 회수율

모든 시료는 액상이었으므로 3차 증류수에 혼합 표준용액을 넣고 연구방법에 따라 시험하여 회수율을 측정하였다. 혼합표준용액의 농도는 0.5, 1, 2 mg/L 수준으로 조제하여 첨가하였다. 3회 이상 반복 실험하여 평균값과 표준편차를 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 회수율의 검증

분석방법의 신뢰성 확보를 위해 대한민국약전의 생약시험법의 잔류농약시험법에 해당하는 농약에 대하여 회수율을 실시하였고 최종 33종 농약의 회

수율은 표 4와 같다(12). 33종 농약 중 α -endosulfan은 31.1%로 회수율이 가장 낮게 나타났고 나머지 농약의 회수율 범위는 52.6~105.5%였다. p,p'-DDE, α -endosulfan, pendimethalin, tolylfluanid, napropamid를 제외한 28종의 농약의 회수율은 70% 이상이고 상대표준편차(relative standard deviation)가 20% 미만으로 분석법 검증을 위한 회수율과 오차 허용범위를 만족시켰다(13). 회수율이 낮게 나온 p,p'-DDE, α -endosulfan, pendimethalin, tolylfluanid, napropamide는 식품공전 잔류농약실무해설서와 농촌진흥청에서 제시하는 농산물 중 잔류농약분석법의 개별분석법에 의하면 아세톤과 헥산으로 추출한 후 분석하도록 되어있는데, 본 연구

Table 2. Analytical conditions of GC-ECD, GC-NPD

Instrument	GC- ECD	GC-NPD
Detector	μ Election capture detector	Nitrogen-phosphorus detector
Column	DB-1701 14% cyanopropyl phenyl methyl(30 m \times 320 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness) HP-5 5% phenyl mehtyl siloxane(30 m \times 320 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness)	
Oven temp.	150 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 12 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (13.5 min)	110 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (8 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 260(8 min)
Injection temp.	230 $^{\circ}$ C	210 $^{\circ}$ C
Detector temp.	280 $^{\circ}$ C	325 $^{\circ}$ C
Gas flow	N ₂ (1.0 ml/min)	N ₂ (1.4 ml/min) Air(120 ml/min) H ₂ (3.0 ml/min)

Table 3. Analytical conditions of GC-MS

Instrument	GC-MS	
Column	HP-5MS 5% phenyl mehtyl siloxane(30 m \times 250 μ m ID \times 0.25 μ m film thickness)	
Oven temp.	100 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 320 $^{\circ}$ C (5 min)	
Injection temp.	230 $^{\circ}$ C	
Gas flow	He(splitless, 1.0 ml/min)	
Detector : MSD	Ionization method	Electron impact at 70 eV
	Ion source temp.	230 $^{\circ}$ C
	Transfer line temp	280 $^{\circ}$ C
	Scan range	50~550 m/z(2.91 scan/sec)

에서는 아세토니트릴을 사용한 부분이 회수율에 영향을 주었을 것으로 판단된다(13~14). 액상 시료의 잔류농약 분석 시 위 5종 농약에 대해서는

개별 시험법으로 분석하고, 향후 추출용매별로 회수율을 비교하는 연구가 진행된다면 더 좋을 것이라고 사료된다.

Table 4. Recovery for 33 pesticides at three concentration levels

Pesticides	Mean recovery \pm RSD(%) ¹⁾			Average
	0.5 mg/L	1.0 mg/L	2.0 mg/L	
o,p'-DDT	108.5 \pm 1.2	81.6 \pm 1.6	98.0 \pm 0.7	96.0 \pm 14.1
p,p'-DDD	108.3 \pm 1.9	85.6 \pm 1.1	97.3 \pm 4.6	97.0 \pm 11.7
p,p'-DDE	59.7 \pm 4.9	46.0 \pm 1.8	52.1 \pm 2.1	52.6 \pm 13.0
p,p'-DDT	99.2 \pm 2.5	89.7 \pm 3.4	98.9 \pm 1.7	96.0 \pm 5.6
Bifenthrin	95.3 \pm 2.2	104.9 \pm 0.4	106.1 \pm 0.6	102.1 \pm 5.8
Chlorfenapyr	86.0 \pm 0.8	88.6 \pm 0.9	91.0 \pm 1.4	88.5 \pm 2.8
Chlorothalonil	65.6 \pm 6.8	74.4 \pm 2.4	73.0 \pm 2.1	71.0 \pm 6.6
Cyhalothrin	86.1 \pm 0.9	85.5 \pm 2.4	89.0 \pm 1.7	86.9 \pm 2.2
Cypermethrin	99.0 \pm 3.3	108.6 \pm 1.6	115.3 \pm 0.7	107.6 \pm 7.6
Dieldrin	77.6 \pm 5.7	85.7 \pm 2.0	77.4 \pm 5.6	80.2 \pm 5.9
α -Endosulfan	30.2 \pm 1.6	30.5 \pm 1.2	32.5 \pm 1.0	31.1 \pm 4.1
β -Endosulfan	80.4 \pm 1.6	81.6 \pm 1.3	90.2 \pm 1.1	84.1 \pm 6.4
Endosulfan Sulfate	99.0 \pm 1.4	101.6 \pm 1.4	105.5 \pm 0.8	102.1 \pm 3.2
Fenarimol	80.7 \pm 1.4	86.5 \pm 1.9	89.7 \pm 0.9	85.6 \pm 5.3
Fenpropathrin	95.8 \pm 2.1	96.6 \pm 2.0	100.9 \pm 0.5	97.8 \pm 2.8
Hexaconazole	93.2 \pm 4.3	84.9 \pm 1.0	84.8 \pm 1.5	87.7 \pm 5.5
Isoprothiolane	80.7 \pm 1.0	89.1 \pm 1.9	103.1 \pm 1.2	90.9 \pm 12.4
Kresoxim-methyl	90.7 \pm 2.0	99.3 \pm 0.7	100.5 \pm 0.3	96.8 \pm 5.5
Methoxychlor	76.2 \pm 2.8	82.5 \pm 0.8	86.9 \pm 0.2	81.9 \pm 6.5
Pendimethalin	62.0 \pm 1.3	52.9 \pm 0.2	56.8 \pm 2.3	57.2 \pm 8.0
Procymidone	102.1 \pm 1.7	97.3 \pm 2.0	97.4 \pm 1.6	98.9 \pm 2.8
Tetradifon	91.3 \pm 2.1	102.1 \pm 0.6	108.4 \pm 0.8	100.6 \pm 8.6
Thifluzamide	99.6 \pm 2.4	90.5 \pm 2.1	99.3 \pm 0.6	96.5 \pm 5.4
Tolyfluanide	60.4 \pm 0.9	66.1 \pm 1.2	69.1 \pm 1.3	65.2 \pm 6.8
Triadimefon	80.4 \pm 0.8	77.6 \pm 1.7	87.0 \pm 1.4	81.7 \pm 5.9
Acetamiprid	96.1 \pm 1.6	113.0 \pm 3.1	107.3 \pm 7.1	105.5 \pm 8.1
Cyprodinil	103.9 \pm 8.0	98.3 \pm 3.3	91.3 \pm 5.0	97.8 \pm 6.5
Iprobenfos	83.0 \pm 3.7	86.1 \pm 1.1	96.7 \pm 1.2	88.6 \pm 8.1
Napropamid	68.4 \pm 3.4	71.2 \pm 3.1	61.4 \pm 1.5	67.0 \pm 7.5
Tebuconazole	77.0 \pm 0.2	71.2 \pm 2.5	78.0 \pm 9.2	75.4 \pm 4.9
Tebufenpyrad	96.4 \pm 6.0	93.7 \pm 5.3	86.7 \pm 3.1	92.3 \pm 5.4
Triadimenol	84.1 \pm 3.8	82.5 \pm 4.7	70.1 \pm 8.3	78.9 \pm 9.7
Triazophos	69.7 \pm 7.0	74.7 \pm 5.3	74.9 \pm 3.5	73.1 \pm 4.1

1) RSD(%) = Relative standard deviation ; (standard deviation /mean) \times 100

2. 한방 액상차 등의 잔류농약 모니터링

서울의 대형마트와 약국에서 유통되고 있는 한방차 원료가 함유된 액상차, 인삼·홍삼음료, 혼합음료 등 총 60품목 68건의 시료를 수집하여 잔류농약을 검사한 결과 모든 시료에서 농약이 검출되지 않았다(표 5). 시료의 특성상 수분함량이 높은 점을 감안하여 식품공전 시험법 보다 아세트니트릴층을 2배 많게 40 mL를 취하였지만, 어떠한 농약도 발견되지 않았다. 2014년 보고된 부산지역 유통 다류의 잔류농약 연구에 의하면 침출차 96건 중 4건에서 농약이 검출되었고 액상차는 8건 모두 농약이 검출되지 않았는데(15), 이번 연구를 통해 도시에 유통되는 한방 액상차 및 음료의 잔류농약에 대한 좀 더 정확한 데이터를 수집할 수 있었다. 유통되는 액상차는 바로 마실 수 있는 음료형태이므로 정제수의 함량이 높고, 제품에 표기된 원료함량(%)을 고형분 함량을 감안하여 환산하면 그 수치가 매우 낮아지므로, 잔류농약을 분석했을 때 검출되지 않은 것으로 판단된다. 제품의 표시사항에 따라 원료함량을 환산해본 결과 복분자 음료와 인삼 음료만 제외하고 주원료의 함량이 평균 1.1%로 소량이었고(그림 1), 대부분 식물성 원료의 추출액이거나 농축액이 정제수에 희석된 형태

였으므로, 원료에서 농약이 유래되더라도 제조과정 중에 소실되거나 희석된 것으로 판단된다.

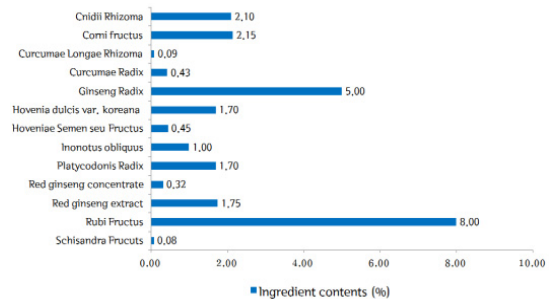


Fig. 1. Main ingredient contents of Korean herbal tea products.

결론

대형마트와 약국에서 유통되는 한방차 원료가 함유된 액상차, 인삼·홍삼음료, 혼합음료 등 총 60품목 68건의 잔류농약을 분석한 결과 모든 시료에서 농약이 검출되지 않았다. 이번 연구를 통하여 유통 중인 한방차 가공품의 농약 안전성을 확인하고 잔류농약 분석에 대한 데이터를 수집할 수 있었다.

Table 5. Analysis results of residual pesticide for processed Korean herbal tea

Classification	Material of Korean herbal tea	Detected pesticide
Liquid tea	<i>Hoveniae Semen seu Fructus</i> <i>Cnidii Rhizoma</i> <i>Corni Fructus</i> <i>Ginseng Radix</i> <i>Inonotus obliquus</i>	Not detected in all samples
Ginseng·Red ginseng beverages	<i>Ginseng Radix</i>	
Mixed beverages	<i>Curcumae Longae Rhizoma</i> <i>Curcumae Radix</i> <i>Schisandrae Fructus</i> <i>Rubi Fructus</i> <i>Ginseng Radix</i> <i>Hoveniae Semen seu Fructus</i>	

참고문헌

1. 김진아 : 전통한방차류의 포장디자인에 관한 연구. 한양대학교 산업경영대학원, 1997.
2. 오남석 : 음료 시장 변화에 따른 차 산업의 발전방향 연구. 원광대학교, 2006.
3. 식품의약품안전처 : 식품공전, p.122~144, 2017.
4. 식품저널 : 식품유통연감, p.481~490, 2016.
5. 김성단, 김애경, 이현경, 이새람, 이희진, 류희진, 이정미, 유인실, 정권 : 식약공용 농산물의 아플라톡신 오염실태 조사. 한국식품위생안전성학회지, 32(4):267~274, 2016.
6. 이현경, 정지현, 김성단, 김희선, 이집호, 유인실, 정권 : 시중 유통 식약공용 농산물 중 이산화황 실태조사 및 관리 방안에 대한연구. 서울특별시보건환경연구원보, 51:145~154, 2015.
7. 이춘영 : 서울지역 유통 한약재 중 농약의 잔류실태 조사 및 다빈도 처방 탕액 복용에 따른 위해성 평가. 단국대학교 대학원, 2013.
8. 송보경 : 식품 의약품 공용 한약재 관리방안 연구모니터링 : 식품의약품안전청연구보고서, 2006.
9. 식품의약품안전청 고시 제 2009-35호 생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험방법. 2009.
10. 김난영, 김영숙, 김명길, 정홍래, 김윤성, 김한택, 이선우, 채경석, 윤미혜 : 한방차 원료의 잔류농약 조사연구. 농약과학회지, 16(1):28~34, 2012.
11. 식품의약품안전처 : 대한민국약전 제11개정, p.2151~2153, 2014.
12. In-sil Yu, Jeong-sook Lee, Sung-dan Kim, Yun-hee Kim, Hae-won Park, Hoe-jin Ryu, Jib-ho Lee, Jeong-mi Lee, Kweon Jung, Cheol Na, Jin-yong Joung and Chang-gue Son : Mornitoring heavy metals, residual agricultural chemicals and sulfites in traditional herbal decoctions. BMC Complementary and Alternative Medicine, 17:154, 2017.
13. 식품의약품안전처 : 식품공전 잔류농약분석법 실무해설서, 제 4판, 2013.
14. 농촌진흥청 : 농산물 중 잔류농약 분석법, p.324~406, 2011.
15. 김현진, 박지현, 권혁동, 윤종배, 옥연주, 권현정, 전대영, 진성현 : 부산지역 유통 다류의 잔류 농약 실태 조사 연구. 부산광역시 보건환경연구원보, 24(1):80~87, 2014.