

## LC-MS/MS를 이용한 서울시 유통 수산물의 잔류동물용의약품 모니터링(Ⅱ)

수산물검사팀

이인숙 · 한창호 · 장민수 · 김지민 · 이해진 · 박성규 · 김무상 · 정 권

### **Monitoring Veterinary Drug Residues Using LC-MS/MS in Commercial Fish from Seoul(Ⅱ)**

*Marine Product Inspection Team*

**In-sook Lee, Chang-ho Han, Min-su Chang, Ji-min Kim,  
Hye-jin Yi, Sung-kyu Park, Mu-sang Kim and Kweon Jung**

#### **Abstract**

A total of 45 veterinary drugs were monitored in commercial freshwater fish samples(n=111) and saltwater fish samples(n=89) collected in Seoul, using a simultaneous multiclass detection method combined with LC-MS/MS. Veterinary drugs were detected in 61(55.0%) of the freshwater fish samples, and the drugs levels exceeded the maximum residue limit(MRL) in one loach sample. Veterinary drugs were detected in 20(22.5%) of the saltwater fish samples, but the MRL was not exceeded in any sample. The detection rates for each species were as follows : loach(92.6%), Korean bullhead(68.2%), rockfish(38.9%), eel(38.1%), bass(30.8%), and flatfish(27.3%). The detected veterinary drugs were enrofloxacin, ciprofloxacin, flumequine, ofloxacin, oxytetracycline, sulfadiazine, sulfadoxine, sulfadimethoxine, lincomycin, florfenicol (florfenicol amine), and trimethoprim. Ofloxacin exceeded the MRL in one roach sample. The major veterinary drugs represented 84.2% of the total veterinary drugs detected, and these were enrofloxacin, ciprofloxacin, and oxytetracycline. The detection rate for two or more residues in fish samples was 60.5%. This result suggested that veterinary drugs in fish samples should to be monitored, and that this could be effectively achieved using simultaneous multiclass detection methods.

**Key words** : veterinary drug, fish, simultaneous multiclass detection methods, LC-MS/MS

## 서 론

수산업은 국내·외적으로 중요한 위치를 차지하고 있는 식량 산업으로써 그 중 양식 산업은 가장 빠르게 성장하고 있는 식량공급원 중 하나이다 (1). 국제연합식량농업기구(FAO)도 세계 양식수산물 생산량이 꾸준히 증가하여 2030년에는 세계 수산물소비의 2/3을 차지할 것으로 예측하고 있어 (2) 수산물 생산량이 어획보다 양식에 대한 의존도가 점점 커져가고 있다는 점에 주목해야 할 필요가 있다. 우리나라 1인당 연간 수산물 소비량은 2013-2015년 기준으로 58.4 kg이며 일본 50.2 kg, 중국 39.5 kg, 미국 23.7 kg, EU 22 kg 보다 많이 소비하는 것으로 나타났다. 우리나라가 주요국 중 최근 수산물 소비가 증가한 원인은 양식업 활성화에 따른 수산물 생산량 급증, 소비자의 건강식품 선호 경향 확산, 수산물 판매처 증가 등을 원인으로 분석하고 있다(3).

우리나라의 총 어업생산량은 2004년 270만 톤에서 2014년 330만 톤으로 10년 간 약 20% 증가하였으며, 양식 생산량은 100만 톤에서 150만 톤으로 증가하여 어업 생산량의 37%에서 45%로 양식업이 차지하는 비중이 커지는 경향을 보였다(2, 4). 이와 같은 양식 수산물 생산량의 꾸준한 증가는 품종의 개량, 사육관리 개선, 양식용 기자재 개발, 사료의 품질향상 및 방역용 백신과 동물용의약품의 개발 등의 산업적 발전 요인으로 볼 수 있다.

세계적으로는 항생제 생산량의 약 50%가 축산 및 어류 양식에 사용되고 있고(5), 우리나라의 2008년도부터 2016년까지 축종별 항생제 및 항콕시딕제 판매량을 살펴보면, 전체 판매량 중 소는 약 5~8%, 돼지는 47~57%, 닭은 17~21%, 수산용은 17~24%로 판매되었다. 수산용 항생제 판매량은 2010년 이전까지는 20% 이하로 판매되었으나 2011년 이후에는 약 22~27%로 다시 증가추세로 나타났다. 항생제 판매량은 테트라사이클린계열과 페니실린계열 항생제가 가장 많이 판매된 것으로 조사되고 있으며 테트라사이클린계열은 2008년에는 471톤 판매되었으나 점차 감소하여 2012년 이후에는 약 300톤 이하로 감소하였다. 그 다음으로 많이 판매되는 항생제인 페니실린계

열은 2011년까지 약 150톤이 판매되었으며 2012년부터 점차 증가하여 2014년부터는 약 200톤 이상 판매되었다. 퀴놀론계열 항생제의 판매량은 연간 약 40~50톤 내외로 엔로플록사신이 약 70~80%를 차지하고 있는 것으로 조사되고 있다(6).

수산용 동물용의약품은 수산생물 질병의 예방 및 치료와 함께 수산생물 생산량 증가의 이점이 있지만 이러한 동물용의약품을 일부 양식장에서 오남용하게 되면 식품으로 전이되어 사람이 섭취하였을 경우 항생제에 대한 내성이 생기거나 만성 중독을 일으키는 등 여러 문제를 일으킬 수 있다 (7). 또한, 동물용의약품은 특성상 생물에 적용되는 의약품이기 때문에 사용량, 출현빈도를 조사하는 방법으로 파악할 수 있어 동물용의약품의 지속적인 잔류실태 조사는 중요하다고 할 수 있다(8).

그러나 수산물에 기준 규격이 설정된 동물용의약품을 검출하기 위해서는 18번의 계열별 시험과 조작을 반복해야 하는 어려움이 있다(8). 이러한 문제점 해결을 위해 여러 계열의 동물용의약품을 스크리닝하는 동물용의약품 정성시험법의 물리·화학적 시험법 중 수산물 동시 다성분 시험법이 2015년 10월에 새롭게 추가되었다(9).

이에 수산물 동시 다성분 시험법(9)에 따라 2016년도에 서울시 유통 양식 수산물 중 담수어종 및 해수어종 대하여 잔류동물용의약품 모니터링을 1차 실시하였으며, 그 결과 36건의 시료에서 잔류 동물용의약품 9종이 검출되었다(10). 서울시 유통 수산물 중 잔류동물용의약품이 확인됨에 따라 동시 다성분 시험법으로 동물용의약품 잔류 실태를 2017년도에 2차 모니터링 하여 수산물 중 동물용의약품의 기준·준수 여부를 파악하고, 잔류동물용의약품의 검출 특성과 검출된 주요 항목에 대해서는 동물용의약품 사용 현황을 파악하여 수산물 안전 관리 기초 자료로 활용하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료

2017년 1월에서 10월까지 가락농수산물도매시장, 노량진수산시장, 대형마트 등 서울에서 유통되

고 있는 담수어 및 해수어종 총 200건에 대해 잔류동물용의약품을 분석하였다. 검사 대상은 다소비 수산물 및 2016년 국내 유통 수산물 수거 검사에서 부적합이 보고된 품목(11) 등으로 담수어는 미꾸라지, 메기, 동자개, 장어 등과 해수어는 광어, 조피볼락, 돔류, 농어 등으로 검체의 원산지과 개수는 표 1에 나타내었다.

## 2. 표준품 및 시약

표준품인 디플록사신 및 키타사마이신은 Wako (Tokyo, Japan), 날리딕스산, 노르플록사신, 시프로플록사신, 엔로플록사신 및 오픈플록사신은 USP(MD, USA), 독시사이클린, 설파구아니딘, 설파독신, 설파디아진, 설파메라진, 설파메타진, 설파메톡사졸, 설파메톡시피리다진, 설파모노메톡신, 설파퀴녹살린, 설파클로르피라진, 설파티아졸, 설파페나졸, 설피속사졸, 스피라마이신, 아목시실린, 암피실린, 에리스로마이신, 클로람페니콜, 클린다마이신, 테트라사이클린, 티아몰린, 티아페니콜 및 플로르페니콜아민은 Sigma(St. Louis,

MO, USA), 린코마이신, 설파클로르피리다진, 세팔렉신, 옥소린산, 옥시테트라사이클린, 조사마이신, 클로르테트라사이클린, 프라지판텔 및 플로르페니콜은 Fluka(Büchs, Switzerland), 세프티오피, 테스후로일세프티오피, 설파디메톡신, 오르메토프림, 트리메토프림 및 플루메퀸은 Dr. Ehrenstorfer(Augsburg, Germany)에서 구입하였다. 모든 표준물질은 메탄올에 용해하여 100 mg/kg로 제조하여 갈색유리병에 담아 -20℃에 보관하며 사용하였다. 실험에 사용한 아세트니트릴, 메탄올, 헥산은 J.T.Baker 사의 HPLC등급 용매를 사용하였으며, Formic acid는 Sigma사에서 구입하였고 증류수는 초순수제조기(Purelab Prima & Ultra Elga, U.K.)로 제조하여 사용하였다.

## 3. 실험방법

### 1) 시료 전처리

시료는 식품공전(9) 중 수산물 검체 채취방법에 따라 균질화하여 사용하였으며 미꾸라지는 한국인 식생활 습관에 따라 전체 부위를 균질화하였고

**Table 1.** The list of fish species collected from local markets from January 2017 to October 2017

Samples	Origins			Total
	Korea	China	Japan	
Loach	20	21		41
Catfish	22			22
Freshwater fish	Korean bullhead	3	19	22
	Eel	21		21
	Snakehead	5		5
	Toal	71	40	111
Flatfish		22		22
Saltwater fish	Sea bream series	5		14
	Rockfish	17	1	18
	Bass	1	12	13
	Others	13	3	1
	Total	58	16	15
Total		129	56	15

분석 전까지 샘플 봉투(Nasco Whirl-Pak, USA)에 밀봉하여 냉동보관(-20℃)하였다. 시료 전처리는 식품공전(9) 수산물 중 동물용의약품 동시 다성분 시험법에 따라 시료 2g을 50 mL 원심분리관에 취하여 2mM 개미산암모늄용액 10 mL를 가하여 20 분간 진탕한 후, 10,000 G에서 10분간 원심분리하고 추출액을 다른 원심분리관에 취하였다. 분리된 추출액에 C<sub>18</sub> 분말(125 Å, 55~105µm, Waters, USA) 500 mg을 분산 후 핵산 10 mL를 가하여 30초간 진탕한 후, 10,000 G에서 10분간 원심분리하고, 하층액 중 5 mL만을 취해 새로운 원심분리관에 옮겼다. 40℃ 수욕상에서 액이 1 mL 남을 때까지 질소농축한 후, 0.2µm PVDF(Whatman, UK) 필터로 여과하여 시험용액으로 하였다.

## 2) 기기분석

수산물 시료 중 동물용의약품 잔류분석을 위하여 액체크로마토그래프-질량분석기(Liquid Chromatography ; ACQUITY UPLC, Waters, USA and Tandem Mass Spectrometry ; XEVO-TQ, Waters, USA)를 사용하였다. 분석조건은 식품공전(9)의 수산물 중 동물용의약품 동시 다성분 시험법에 따라 설정하였으며 액체크로마토그래프 분석 시 컬럼은 ACQUITY UPLC@BEH C<sub>18</sub> (1.7µm, 2.1×100 mm ; Waters, USA)을 선택하였다. 대상 성분의 분리를 위한 이동상으로 0.1% formic acid in water(A)와 0.1% formic acid in acetonitrile(B)를 사용하였고 컬럼 온도 40℃에서 이동상 0.4 mL/min로 0~1 min: 90% A(10% B), 1~6 min: 60% A(40% B), 6~10 min: 5% A(95% B), 10~15 min: 5% A(95% B), 15~15.1 min: 90% A(10% B), 15.1~20 min: 90% A(10% B)의 조건으로 하였다. 대상 성분의 이온화법은 ESI(electro-spray ionization)법의 positive ion mode, negative ion mode를 사용하였으며 Capillary voltage: 1.0 kV, Source Temp.: 150℃, Desolvation Temp.: 400℃, Desolvation Gas flow: 650 L/hr, Cone gas flow: 20 L/hr로 하였다. 각 물질의 정량이온, 정성이온은 식품공전(9)의 수산물 중 동물용의약품 동시 다성분 시험법에 의해 설정하여 분석하였다.

## 3) 분석법 검증

분석의 검증을 위하여 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(12)과 CODEX 가이드라인에 준하여 검출한계, 정량한계 및 회수율을 이용하여 평가하였다. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 각각 3:1, 10:1의 signal/noise비를 사용하여 구하였으며, 회수율은 식품 등 시험법 마련 표준법 가이드라인(12)에서 동물용의약품 시험 시 대표 축종으로 설정한 장어(담수어)와 넙치(해수어)를 이용하여 0.5 MRL, 1 MRL과 2 MRL 수준이 되도록 표준용액을 첨가하여, 동일한 시료전처리 및 실험조건으로 반복하여 구하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 검출한계, 정량한계, 회수율

검출된 동물용의약품의 각 물질별 검출한계, 정량한계 및 회수율은 표 2와 같으며 설파디아진, 린코마이신을 제외한 동물용의약품이 CODEX에서 요구하는 회수율 70~110% 및 RSD 15% 이하 기준에 만족하는 수준으로 나타났다.

### 2. 잔류동물용의약품 동시분석 결과

서울시에서 2017년 1월부터 10월까지 유통된 담수어 및 해수어에 대하여 동물용의약품 45종을 동시 다성분 분석법으로 모니터링하였다. 모니터링 시료 200건 중 잔류동물용의약품이 검출되지 않은 시료는 119건(59.5%), 잔류동물용의약품이 검출은 되었지만 잔류허용기준이하로 검출된 시료는 80건(40.0%), 잔류허용기준을 초과한 시료는 1건(0.5%)으로 나타났다(그림 1).

어종별 분석건수 대비 잔류동물용의약품 검출률은 그림 2와 같이 미꾸라지(92.6%) > 동자개(63.6%) > 우럭(38.9%) > 장어(38.1%) > 농어(30.8%) > 광어(27.3%) 순으로 나타났다.

검출된 동물용의약품은 엔로플록사신, 시프로플록사신, 플루메퀸, 오플록사신, 옥시테트라사이클린, 설파디아진, 설파독신, 설파디메독신, 린코마이신, 플로르페니콜(플로르페니콜아민), 트리메토

**Table 2. LOD<sup>1)</sup>, LOQ<sup>2)</sup> and Recovery rates of detected veterinary drugs in fish(n=5)**

Class	Veterinary drugs	LOD <sup>1)</sup> (mg/kg)	LOQ <sup>2)</sup> (mg/kg)	Spiked Conc. (mg/kg)	Eel		Flatfish	
					Recovery(%) Mean±SD <sup>3)</sup>	RSD(% <sup>4)</sup> )	Recovery(%) Mean ±SD <sup>3)</sup>	RSD(% <sup>4)</sup> )
Quinolones	Enrofloxacin	0.0004	0.0013	0.5 MRL	86.7±4.7	5.5	82.7±8.9	10.8
				1 MRL	92.0±10.4	11.3	80.3±8.6	10.7
				2 MRL	84.6±10.4	12.3	84.9±9.9	11.7
	Ciprofloxacin	0.0014	0.0048	0.5 MRL	76.5±5.8	7.5	66.4±7.3	11.0
				1 MRL	92.8±12.9	13.9	65.6 ±6.6	10.1
				2 MRL	93.2±9.9	10.7	72.7±7.0	9.6
	Ofloxacin	0.0002	0.0006	2 LOQ	80.2±4.9	6.1	80.6±3.4	4.2
				4 LOQ	70.5±6.1	8.6	72.7±8.4	11.6
				8 LOQ	78.2±3.2	4.1	77.2±7.4	9.6
	Flumequine	0.0018	0.0061	0.5 MRL	96.7±4.2	4.3	87.5±8.2	9.4
				1 MRL	86.0±10.1	11.8	81.1±7.8	11.6
				2 MRL	91.5±4.3	4.7	78.5±5.3	6.7
Tetracyclines	Oxyteracycline	0.0016	0.0052	0.5 MRL	66.5±9.0	13.5	79.2±10.9	13.7
				1 MRL	70.1±5.5	7.8	71.4±10.1	14.2
				2 MRL	69.9±8.3	11.9	76.9±7.5	9.8
Sulfonamides	Sulfadiazine	0.00004	0.0001	0.5 MRL	63.8±10.6	16.7	69.7±6.1	8.8
				1 MRL	68.9±3.6	6.1	71.6±3.8	5.4
				2 MRL	65.8±2.4	4.3	77.3±12.9	16.7
	Sulfadoxine	0.0010	0.0032	0.5 MRL	76.4±10.9	13.9	99.2±8.8	8.9
				1 MRL	75.3±5.5	7.3	91.6±7.6	8.3
				2 MRL	79.0±4.7	6.7	86.5±14.1	16.3
Sulfadimethoxine	0.0004	0.0015	0.5 MRL	79.2±9.5	12.0	110.6±4.6	4.2	
			1 MRL	79.1±3.1	3.9	105.8±7.5	7.1	
			2 MRL	70.9±3.6	5.1	97.7±15.6	16.0	
Phenicols	Florfenicol	0.0003	0.0011	0.5 MRL	103.4±10.4	10.0	106.3±14.9	10.9
				1 MRL	97.3±2.4	2.4	109.4±5.7	4.4
				2 MRL	83.8±1.1	1.3	103.4±7.3	6.4
	Florfenicol amin	0.0002	0.0007	0.5 MRL	106.0±6.1	5.8	92.3±14.9	10.9
				1 MRL	87.8±4.3	9.1	96.4±5.7	8.4
				2 MRL	85.5±7.6	13.2	93.4±7.3	9.4
Lincosamides	Lincomycin	0.0012	0.0041	0.5 MRL	68.7±6.2	9.0	70.3±2.5	3.6
				1 MRL	67.6±2.9	4.3	62.1±1.9	3.0
				2 MRL	68.5±3.7	5.4	72.2±9.3	12.9
Sulfonamides	Trimethoprim	0.0004	0.0014	0.5 MRL	86.5±12.7	14.7	85.5±11.9	13.9
				1 MRL	82.4±3.7	5.4	78.3±7.2	9.2
				2 MRL	81.7±4.5	5.6	93.6±17.1	18.2

1) LOD: Limit of detection 2) LOQ: Limit of quantification

3) Mean±standard deviation 4) RSD: Relative standard deviation

프림으로 11종이며, 미꾸라지 1건에서 오플록사신이 잔류허용기준을 초과하였다. 전년도에 검출되었던 오르메토프림, 에리스로마이신(10)은 검출되지 않았으며, 그림 3와 같이 주요 검출된 동물용 의약품은 엔로플록사신, 시프로플록사신, 옥시테트라사이클린으로 전체 검출된 동물용의약품의 84.2%를 차지하였다.

1) 담수어종 동물용의약품 동시분석 결과

양식 담수어 111건에 대하여 동시 다성분 분석 방법으로 잔류동물용의약품 45종을 모니터링 한 결과 61건(55%)의 시료에서 9종의 동물용의약품이 검출되었으며 잔류허용기준을 초과한 시료는 1건(0.9%)이었다.

미꾸라지는 41건의 시료 중 38건에서 동물용의약품이 검출되어 분석건수 대비 검출률이 92.6%로 가장 높았고, 잔류허용기준을 초과한 시료는 1건(2.4%)이었다. 동자개는 분석건수 22건 중 14건이 검출되어 분석건수 대비 63.6%의 검출률을 보였고, 장어는 분석건수 21건 중 8건이 검출되어 분석건수 대비 검출률이 38.1%로 나타났다. 가물치에서는 분석건수 5건 중 1건이 검출되어 검출률이 20.0%로 나타났으며, 메기에서는 잔류동물용의약품이 검출되지 않았다(표 3).

담수어에 대하여 잔류동물용의약품을 동시 다성분 분석방법으로 모니터링한 결과는 2016년 담수어 102건을 분석하여 22건(21.5%)을 검출한 결과(10)보다는 상승하였으며, 이 등이 2015년에 국내

산 양식 담수어에 대하여 수산용 동물용의약품 54종의 분석한 결과 50% 검출률과는 유사하였다(1).

담수어 중 다빈도 검출 수산물을 살펴보면 미꾸라지에서 검출된 동물용의약품은 엔로플록사신으로 38건(92.7%), 시프로플록사신 26건(63.4%), 옥시테트라사이클린 23건(56.1%) 오플록사신 1건이 검출되었다. 미꾸라지는 2016년도 모니터링에서는 35건 분석하여 15건이 검출되어 분석건수 대비 검출률 42.8%, 부적합 2건이었으며(10), 이 등의 2015년도의 조사결과는 29건의 미꾸라지 분석결과 26건(89.7%)의 검출 및 1건의 부적합으로 나타났다(1), 최 등의 2013년부터 2014년까지 조사결과에서는 미꾸라지 161건 중 120건(74.5%)의 시료에서 퀴놀론계의 잔류동물용의약품이 검출되었다(13).

동자개에서 검출된 동물용의약품은 엔로플록사신으로 12건(54.5%), 시프로플록사신 6건(27.3%), 플루메퀸과 트리메토프림이 1건씩 잔류허용기준 이내로 검출되었으며, 최 등의 2013년부터 2014년의 조사결과에서는 동자개 45건 중 16건(35.6%)의 시료에서 퀴놀론계의 잔류동물용의약품이 검출되었다(13).

장어에서 검출된 동물용의약품은 플루메퀸 1건, 옥시테트라사이클린 3건, 설파디아진 3건, 설파독신 2건, 설파디메톡신 2건과 트리메토프림 4건 등이 잔류허용기준 이내로 검출되었으며, 가물치에서는 엔로플록사신 1건이 검출되었다.

담수어에서 가장 많이 검출된 잔류동물용의약품

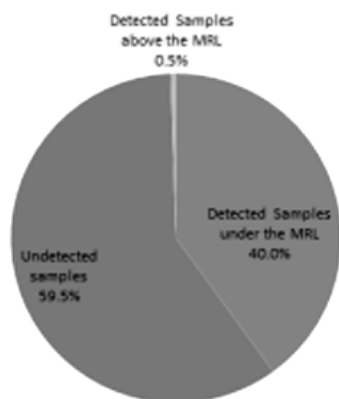


Fig. 1. Detection ratio of veterinary drugs in total fish samples.

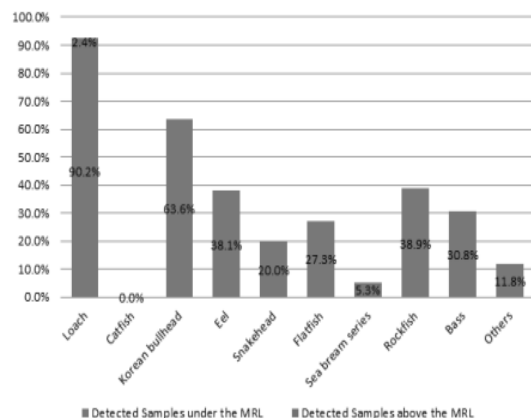


Fig. 2. Detection ratio of veterinary drugs by fish species.

은 그림 4와 같이 엔로플록사신으로 51건이며 시프로플록사신 32건, 옥시테트라싸이클린 26건, 트리메토프림 5건, 설파디아진 3건, 플루메퀸, 설과독신과 설과디메톡신 등이 각각 2건씩, 오픈플록사신 1건 순으로 조사되었다. 옥시테트라싸이클린은 미꾸라지와 장어에서 검출되었으며, 설폰아마이드계인 설파디아진, 설과독신, 설과디메톡신과 트리메토프림 등은 장어에서 주로 검출되었으며 담수어에서 검출된 잔류동물용의약품의 잔류 수준은 표 4와 같다.

검출된 동물용의약품 중 엔로플록사신, 시프로플록사신, 오픈플록사신과 플루메퀸은 퀴놀론계 항

균제로 그람 음성세균과 그람 양성세균에 탁월한 효과를 가지는 것으로 보고되고 있으며, 플루로퀴놀론계 항생제가 1980년대 우리나라에 처음 도입된 이후 사용량이 점차 증가하면서 어류의 질병치료에 중요한 항균제로 인식되고 있다(14). 엔로플록사신은 퀴놀론계열 항생제의 판매량의 70~80%를 차지하고 있으며(6), 시프로플록사신은 엔로플록사신의 분해물질로써 동시에 검출되는 경우가 많은 것으로 판단된다(15). 옥시테트라싸이클린은 테트라싸이클린계 항생물질에 속하며 세균의 리보솜에서 단백질합성을 억제하는 작용을 갖는 광범위한 항생제이며 사료 첨가제로 지정되어 있어 동

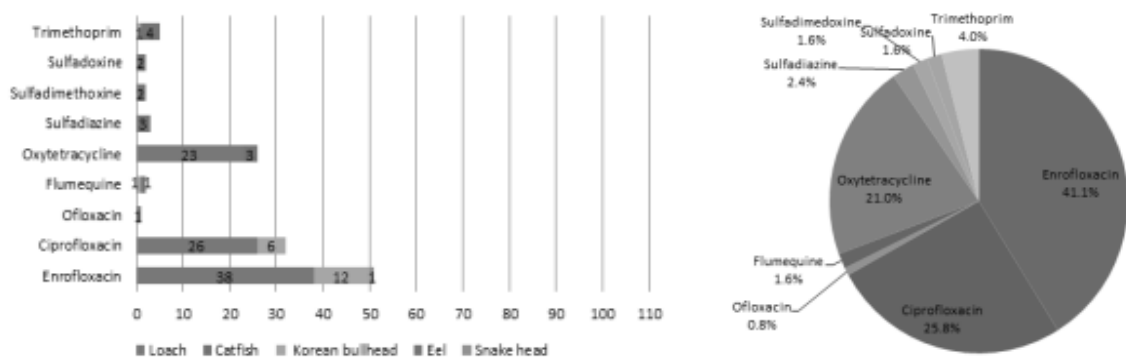


Fig. 4. Detection frequency and rate of veterinary drugs in freshwater fish samples.

Table 4. The detection level and MRL of each veterinary drugs in freshwater fish samples

Veterinary drugs		MRL (mg/kg)	Loach	Catfish	Korean Bullhead	Eel	Snakehead
Quinolones	Enrofloxacin	0.1 <sup>a)</sup>	0.003~0.082	ND*	0.010~0.088	ND*	0.040
	Ciprofloxacin		0.006~0.028	ND*	0.007~0.039	ND*	ND*
	Ofloxacin	ND*	0.002	ND*	ND*	ND*	ND*
	Flumequine	0.5	ND*	ND*	0.013	0.011	ND*
Tetracyclines	Oxytetracycline	0.2 <sup>b)</sup>	0.005~0.175	ND*	ND*	0.013~0.180	ND*
	Sulfadiazine		ND*	ND*	ND*	0.004~0.007	ND*
	Sulfadoxine	0.1 <sup>c)</sup>	ND*	ND*	ND*	0.005~0.007	ND*
Sulfonamides	Sulfadimethoxine		ND*	ND*	ND*	0.005~0.006	ND*
	Trimethoprim	0.05	ND*	ND*	0.003	0.004~0.005	ND*

ND\* : Not Detected

a) sum of enrofloxacin and ciprofloxacin

b) sum of oxytetracycline, chlortetracycline and tetracycline

c) sum of all sulfonamides

물용의약품으로서 각종 감염증의 예방과 치료에 널리 사용되고 있고(16), 가장 많이 판매되는 항

생제로 알려져 있다(6). 트리메토프림은 설폰아마이드계열의 항생물질로 1990년대부터 수산용 질

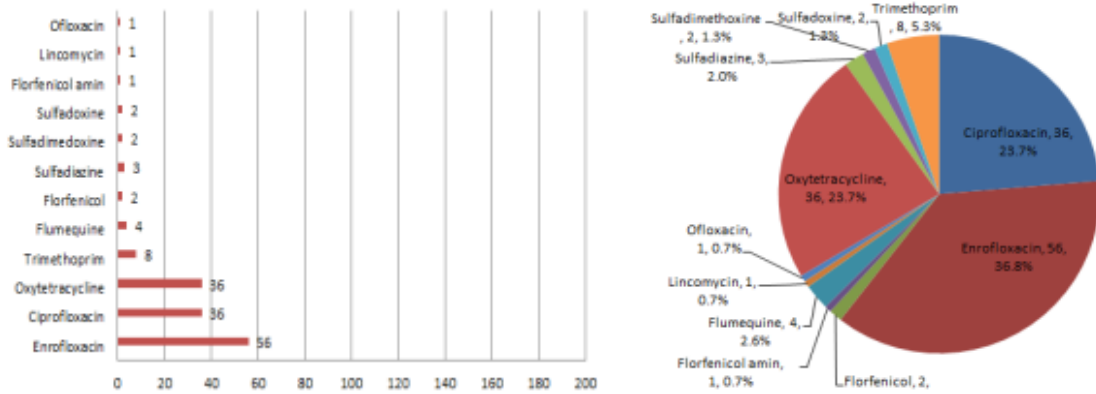


Fig. 3. Detection frequency and rate of each veterinary drugs in total fish samples.

Table 3. Detection of veterinary drugs residues in freshwater fish samples

Samples	Analyzed samples	Detected samples	Kind of veterinary drugs	Detected Number
Loach	41	38	Enrofloxacin	7
			Enrofloxacin + Ciprofloxacin	7
			Enrofloxacin + Oxytetracycline	5
			Enrofloxacin + Ciprofloxacin + Oxytetracycline	18
			Enrofloxacin + Ciprofloxacin + Ofloxacin	1
Catfish	22	0		
Korean bullhead	22	14	Enrofloxacin	6
			Ciprofloxacin	1
			Flumequine	1
			Enrofloxacin + Ciprofloxacin	5
			Enrofloxacin + Trimethoprim	1
			Oxytetracycline	1
			Sulfadiazine	1
			Trimethoprim	1
Eel	21	8	Oxytetracycline + Trimethoprim	2
			Flumequine + Trimethoprim	1
			Sulfadiazine + Sulfadoxine + sulfadimethoxine	2
			Enrofloxacin	1
Snakehead	5	1	Enrofloxacin	1
Total	111	61		61



병치료제로 사용되고 있다(1).

## 2) 해수어종 동물용의약품 동시분석 결과

해수어종에 대한 잔류동물용의약품 분석결과 시료 89건 중 20건(22.5%)에서 7종의 동물용의약품이 잔류허용기준농도 이하로 검출되었고 잔류허용기준을 초과한 시료는 없었다.

어종별로 잔류동물용의약품 분석결과를 살펴보면 조피볼락은 18건의 시료 중에서 7건이 검출되어 분석건수 대비 검출률이 38.9%로 가장 높았다. 넙치는 분석건수 22건 중 6건이 검출되어 분석건수 대비 27.3%의 검출률을 보였고, 농어에서 4건, 기타 어종에서 2건, 돔류에서 1건이 검출되었다(표 5).

해수어 중 다빈도 검출 수산물을 살펴보면 조피볼락은 검출된 동물용의약품 종류가 5종으로 가장 많았으며 엔로플록사신, 시프로플록사신, 옥시테트라사이클린, 플로르페니콜(플로르페니콜아민)과

트리메토프림이 검출되었다. 광어의 경우 플루메퀸, 옥시테트라사이클린과 린코마이신이 잔류허용기준 이내로 검출되었다. 농어는 3종의 동물용의약품이 검출되었으나 모두 잔류허용기준 이내로 비교적 적합하게 관리되고 있는 것으로 판단된다.

해수어종에서 검출된 잔류동물용의약품은 그림 5와 같이 총 7종이 검출되었다. 가장 많이 검출된 잔류동물용의약품은 옥시테트라사이클린으로 10건이었고, 엔로플록사신이 5건, 시프로플록사신이 4건, 트리메토프림이 3건, 플루메퀸이 2건, 플로르페니콜 2건(플로페니콜아민 1건), 린코마이신이 1건이 잔류허용기준 이내로 검출되었다. 해수어종에서는 옥시테트라사이클린은 거의 모든 어종에서 광범위하게 검출되었으며 전체 동물용의약품이 검출된 해수어 20건 중 7건의 시료에서 2가지 이상의 동물용의약품이 동시에 검출되고 있었다. 해수어에서 검출된 잔류동물용의약품의 잔류 수준은 표 6과 같으며 해수어의 경우 잔류동물용의약품의

**Table 5.** Detection of veterinary drugs residues in saltwater fish

Samples	Analyzed samples	Detected samples	Kind of veterinary drugs	Detected number
Flatfish	22	6	Flumequine	2
			Oxytetracycline	3
			Lincomycin	1
Sea bream series	19	1	Oxytetracycline	1
			Trimethoprim	1
			Enrofloxacin + Ciprofloxacin	1
			Enrofloxacin + Oxytetracycline	1
			Florfenicol + Florfenicol amin	1
Rockfish	18	7	Florfenicol + Trimethoprim	1
			Enrofloxacin + Ciprofloxacin + Trimethoprim	1
			Enrofloxacin + Florfenicol + Oxytetracycline	1
			Ciprofloxacin	1
			Oxytetracycline	2
Bass	13	4	Enrofloxacin + Ciprofloxacin	1
			Oxytetracycline	2
Others	17	2	Oxytetracycline	2
Total	89	20		20

검출률과 검출농도가 담수어보다 낮은 경향을 보였는데 이는 Hui-Seung Kang(15), Xiuting He(17) 등의 결과와 유사하였다. 양식 어류 중 동물용의약품의 잔류수준은 어종에 따라 피부, 아가미, 구강 등 항생제가 축적 될 수 있는 경로가 다르며 수산용 동물용의약품 사용량, 체내 배출시간 및 양식장의 양식 밀도에 따라 다르다(15, 17). 또한 이 등(1, 8), Hui-Seung Kang(15) 등이 국내산 해수어에서 동물용의약품 조사결과 부적합 검출된 아목시실린은 검출되지 않았다.

### 3) 잔류동물용의약품의 동시 다성분 검출

담수어종에서 동물용의약품이 검출된 시료 61건에서 9종류의 동물용의약품이 검출되었다. 담수어에서 잔류동물용의약품은 그림 6와 같이 엔로플록사신, 시프로플록사신, 옥시테트라싸이클린이 동시에 검출되는 경우가 18건으로 가장 많았으며 엔로플록사신이 단독으로 검출된 경우가 14건, 엔로플록사신의 분해물질인 시프로플록사신과 엔로플록사신이 검출되는 경우는 12건이었다. 전체 동물용의약품이 검출된 담수어 61건 중 단일성분으로 검출된 경우는 19건이고 2성분이 동시에 검출된 시료는 21건, 3성분이 검출된 시료는 21건으로 동물용의약품이 검출된 담수어 시료의 68.9%에서 2

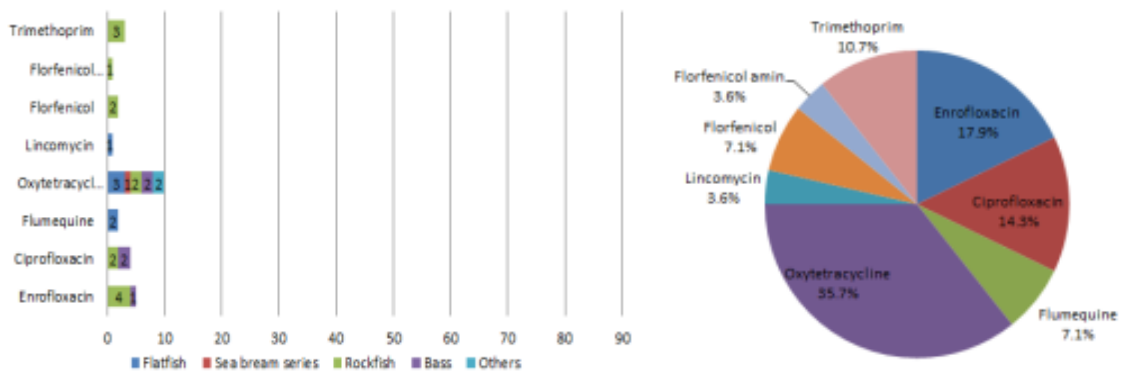


Fig. 5. Detection frequency and rate of each veterinary drugs in saltwater fish samples.

Table 6. The detection level and MRL of each veterinary drugs in Saltwater fish

Veterinary drugs class		MRL (mg/kg)	Flatfish	Sea bream series	Rockfish	Bass	Others
Quinolones	Enrofloxacin	0.1 <sup>a)</sup>	ND*	ND*	0.007 ~0.036	0.007	ND*
	Ciprofloxacin		ND*	ND*	0.006~0.044	0.006~0.008	ND*
	Flumequine		0.010~0.011	ND*	ND*	ND*	ND*
Tetracyclines	Oxytetracycline	0.2 <sup>b)</sup>	0.015~0.086	0.030	0.082~0.123	0.012~0.017	0.019~0.033
Lincosamides	Lincomycin	0.1	0.011	ND*	ND*	ND*	ND*
Phenicols	Florfenicol	0.2 <sup>c)</sup>	ND*	ND*	0.008~0.023	ND*	ND*
	Florfenicol amin		ND*	ND*	0.020	ND*	ND*
Sulfonamides	Trimethoprim	0.05	ND*	ND*	0.004~0.006	ND*	ND*

ND\* : Not Detected

a) sum of enrofloxacin and ciprofloxacin

b) sum of oxytetracycline, chlortetracycline and tetracycline

c) sum of florfenicol and florfenicol amin

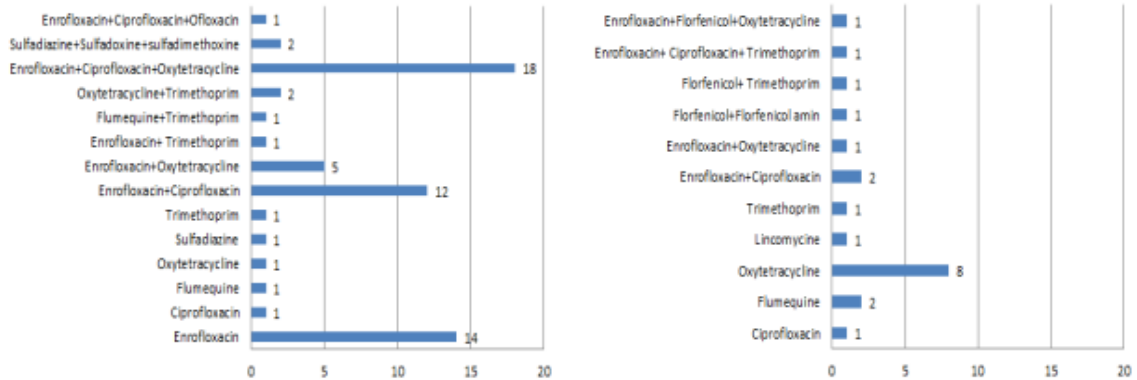


Fig. 6. Multi-detection frequency of veterinary drugs in fish samples.

성분 이상의 동물용의약품이 검출되었다.

2성분 이상의 동물용의약품이 검출된 경우 엔로플로록사신과 시프로플록사신이 동시에 검출된 시료가 31건으로 가장 많았으며, 이는 엔로플록사신이 분해물질인 시프로플록사신과 동시에 검출되는 결과로 Hui-Seung Kang(15) 등의 조사 결과와 유사하였다. 검출된 동물용의약품이 동일한 성분계열이 아닌 경우는 27건으로 퀴놀론계인 엔로플록사신과 테트라싸이클린계인 옥시테트라싸이클린이 동시에 검출되는 경우가 23건으로 가장 많았다. 옥시테트라싸이클린은 사용량이 가장 많은 동물용의약품으로 담수어 양식장에서 수생 질병예방 및 치료를 위하여 엔로플록사신과 광범위하게 사용하는 동물용의약품이기 때문으로 판단된다.

해수어종의 경우 동물용의약품이 검출된 시료 20건에서 7종류의 동물용의약품이 검출되었으며 특히 조피볼락에서 동물용의약품이 검출된 7건의 시료 중 2가지 이상의 동물용의약품이 동시에 검출된 시료는 6건으로 나타났다. 단일성분으로 검출된 시료는 13건이고 2성분이 동시에 검출된 시료는 5건, 3성분이 검출된 시료는 2건으로 동물용의약품이 검출된 해수어의 35.0%에서 2성분 이상의 동물용의약품이 동시에 검출되고 있었다.

양식 담수어 및 해수어에서 잔류동물용의약품이 동시에 2가지 이상 검출되는 경우가 그림 7과 같이 전체 검출건수 81건 중 49건(60.5%)을 차지하고 있어 동시 다성분 분석법으로 동물용의약품의 모니터링을 확대할 필요성이 있다고 생각한다.

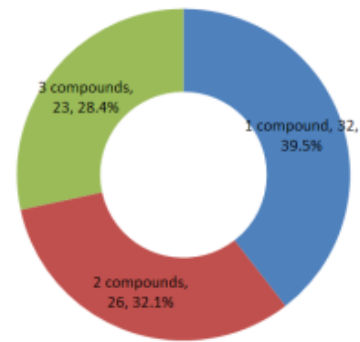


Fig. 7. Multi-residue rate of detected veterinary drugs in total fish samples.

#### 4) 동물용의약품 사용량별 검출 특성

국내의 동물용의약품 판매량을 성분별로 조사한 결과, 테트라싸이클린계열인 옥시테트라싸이클린과 페니실린계열인 아목시실린이 가장 많이 판매된 것으로 조사되었다. 2011년부터 2016년의 동물용의약품의 성분별 판매량은 그림 8와 같으며, 2016년 동물용의약품의 성분별 판매량(추정치)은 옥시테트라싸이클린 > 아목시실린 > 플로르페니콜 > 클로르테트라싸이클린 > 암피실린 > 엔로플록사신 순으로 조사되었다(6).

국내산 담수어 71건과 해수어 58건에서 동물용의약품이 검출된 시료는 42건이며 국산 양식어류에서 주요 검출 동물용의약품은 그림 9와 같이 엔로플록사신, 시프로플록사신, 옥시테트라싸이클린이었다.

국내산 양식어류에서 검출된 동물용의약품은 엔

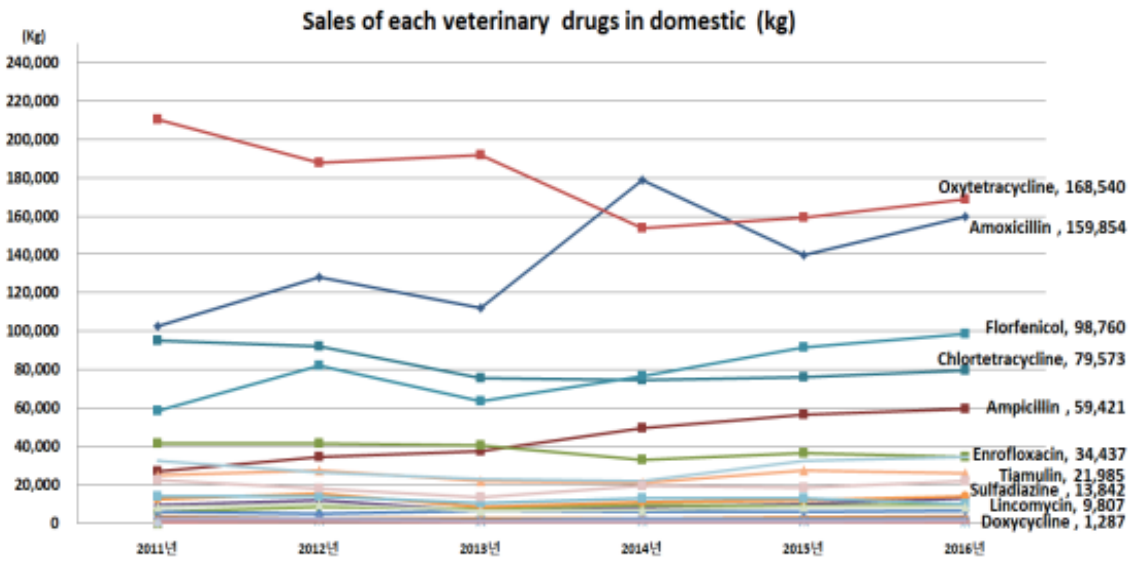


Fig. 8. Sales volumn(kg) of each veterinary drugs in domestic(6).

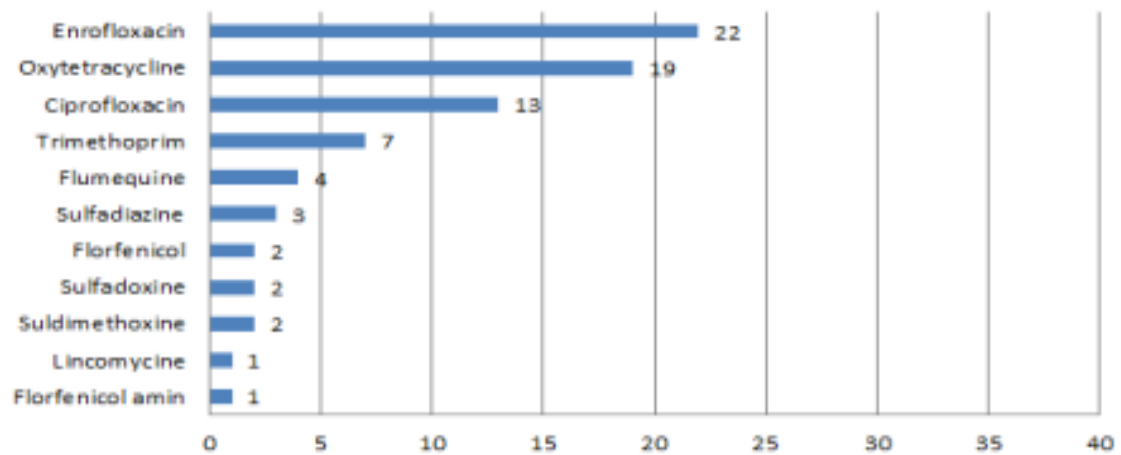


Fig. 9. Detection frequency of each veterinary drugs in domestic fish samples.

로플록사신의 분해물질로 알려진 시프로플록사신을 제외하고는 모두 국내에서 판매되고 있는 동물용 의약품이다. 페니실린계열의 아목시실린, 암피실린은 검출되지 않았으나 국내에서 판매량이 많은 옥시테트라사이클린, 엔로플록사신 등이 검출률이 높은 것으로 나타났다. 또한 김 등의 연구는 항생제 사용량 증가와 검출률이 비례하는 결과(5, 18)를 나타내므로 잔류동물용 의약품의 지속적이고 광범위한 모니터링과 사용현황을 파악하는 것이

필요하다고 할 수 있으며 수산물 내 항생제 잔류에 대한 신속한 분석법 개발과 사용 항생제의 정성 및 정량 모니터링은 수산물안전관리 차원에서 매우 중요하다고(19, 20) 할 수 있다.

## 요 약

서울시에서 유통되는 담수어(111건) 및 해수어

(89건)에 대하여 동물용의약품 45종을 LC-MS/MS를 이용한 동시 다성분 분석법으로 모니터링 하였다. 검사결과 담수어는 61건의 시료에서 9종의 동물용의약품이 검출되었으며 잔류허용기준을 초과한 시료는 1건이었다. 해수어는 20건의 시료에서 7종의 동물용의약품이 검출되었으며 잔류허용기준을 초과한 시료는 없었다. 어종별 분석건수 대비 잔류동물용의약품 검출률은 미꾸라지(92.6%), 동자개(68.2%), 우럭(38.9%), 장어(38.1%), 농어(30.8%), 광어(27.3%) 순으로 나타났다. 검출된 동물용의약품은 엔로플록사신, 시프로플록사신, 플루메퀸, 오픈플록사신, 옥시테트라사이클린, 설파디아진, 설파독신, 설파디메톡신, 린코마이신, 플로르페니콜(플로르페니콜아민), 트리메토프림이며 미꾸라지 1건에서 오픈플록사신이 잔류허용기준을 초과하였다. 검출된 주요 동물용의약품은 엔로플록사신, 시프로플록사신, 옥시테트라사이클린으로 전체 검출된 동물용의약품의 84.2%로 조사되었다. 잔류동물용의약품이 동시에 2성분 이상 검출되는 경우는 전체 검출시료의 60.5%으로 동시 다성분 분석법으로 동물용의약품의 지속적인 잔류실태조사는 필요성이 있다고 생각한다.

### 참고문헌

1. 이규식 등 : 수산물 중 잔류동물용의약품 모니터링 연구. 식품의약품안전평가원, 2015.
2. 해양수산부 보도자료 : 2016. 1. 21.
3. 해양수산부 보도자료 : 2017. 2. 10.
4. 어업생산량 및 양식량 : 통계청 e-나라지표 (<http://www.index.go.kr>), 2017.
5. 김희연, 정소영, 최선희, 이진숙, 최인선, 조민자, 신민수, 송재상, 최재천, 박희옥, 하상철, 신일식, 서은채 : 국내 유통 식품의 잔류동물용의약품 모니터링. 한국식품과학회지, 42(6):653~663, 2010.
6. 2016년 「국가 항생제 사용 및 내성 모니터링」-가축, 축산물- : 농림축산부, 2017.
7. 김진우, 조미영, 지보영, 박명애, 김나영 : 국내 수산용 의약품의 사용과 관리현황. 한국어

- 병학회지, 27(1):67~75, 2014.
8. 이규식 등 : 국내유통 수산물의 동물용의약품 잔류실태조사 및 노출평가. 식품의약품안전처 연구보고서, 2014.
9. 식품공전 : 식품의약품안전처, 2017.
10. 이해진, 박성규, 홍미선, 윤용태, 이인숙, 김무상, 정권 : LC-MS/MS를 이용한 수산물의 잔류동물용의약품 모니터링. 서울특별시 보건환경연구원보, 52:93~107, 2016.
11. 2017년도 식품안전관리지침 : 식품의약품안전처, 2017.
12. 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인 : 식품의약품안전평가원, 2016.
13. 최희진, 정보경, 박원희, 한창호, 박영애, 김무상, 정권 : 수산물중 동물용 의약품 잔류실태조사. 서울특별시 보건환경연구원보, 50:82~90, 2014.
14. 박영애, 육동현, 김수연, 김진아, 박애숙, 김연천, 김무상 : 어류 중 Fluoroquinolone계 항균제 분석 및 잔류량 조사. 한국식품과학회지, 44(3):293~299, 2012.
15. Hui-Seung Kang, Soo-Bin Lee, Dasom Shin, Jiyeon Jeong, Jin-Hwan Hong, Gyu-Seek Rhee : Occurrence of veterinary drug residue in farmed fishery products in South Korea, Food control, 85:57~65, 2018.
16. 김영목, 이명숙, 정용현 : 양식산 무지개송어에서의 항생제조사와 말라카이트 잔류량 조사, 수산해양교육연구, 25(4):828~835, 2013.
17. Xiuting, He, Maocheng, Deng, Qi, Wang, Yongtao, Yang, Yufeng, Yang and Xianping Nie : Residues and health risk assessment of quinolones and sulfoamides in cultured fish from Pearl River Delta, China, Aquaculture, 458:38~46, 2016.
18. 김희연, 신민수, 최희주, 박세중, 송재상, 정소영, 최선희, 이화정, 김영선, 최재천 : 식품중 플루오로퀴놀론계분석. 한국식품과학회지, 41(6):656~643, 2009.

19. 조미라, 손광태, 권지영, 목종수, 박홍제, 김현용, 김경동, 김지희, 이태식 : 어류중 4계열 잔류 항생물질 검출을 위한 Lateral Flow Immunoassay Kit 개발. 한국수산과학회지, 48(2):158~167, 2015.
20. Renata Pereial Lopes, Rocío cazorla Reyes, Roberto Romero-González, José Luis Martínez Vidal, Antonia Garrido Frenich : Multiresidue determination of veterinary drugs in aquaculture fish samples by ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, journal of Chromatography B, p.895~896, 39~47, 2012.