

생약 중의 잔류농약 분석

생 약 과

이주현 · 김유경 · 이정미 · 박승아 · 한선영 · 김진곤

Determination of Pesticide Residues on Crude Drugs

Herb drug Division

Joo-hyun Lee, Yoo-kyung Kim, Jeong-mi Lee
Sung-ah Park, Sun-young Han, Jin-gon Kim

=Abstract=

The residual contents of organochlorine pesticides in 10 raw crude drugs, 1 their decoction and 20 pharmaceutical crude drug extract products were determined in 1997. 5 kinds of organochlorine pesticides were examined using GC-ECD with HP-5 and HP-608 capillary column.

The results were as follows:

1. Pesticide residue, DDT(0.08ppm), was detected in Cinnamomi cortex spissus(China) that amount was within regulated value.
2. No organochlorine pesticides were found from 9 raw crude drugs except Cinnamomi cortex spissus, their decoction and 20 extract products

서 론

생약에는 재배생약과 자연산 생약이 있으며 재배생약의 경우에는 농산물과 동일하게 농약을 사용하는 경우가 많다. 자연산의 경우에도 토양의 오염에 의해 농약에 노출될 가능성이 있다. 농약은 각종 병충해 및 잡초의 효율적인 방제에 필수 불가결한 것으로 그 유익성과 안전성은 대단히 크고 확실하지만, 다른 한편으로는 정도의 차이는 있으나, 독성을 지니고 있어 우려와 논란의 대상이 되기도 한다¹⁾.

미국을 비롯한 선진국에서는 농약에 대한 독성, 동식물의 동태, 환경 및 생태계에 미치는 영향 등을 과학적인 조사와 실험을 통하여 여러 가지 사실들을 밝혀 냈으며, 인체의 피해를 최대한으로 억제하고자 농약 잔류 허용 기준 및 안전 사용 기준 설정 등의 안전 대책을 마련하기 시작하였다²⁾. 1963년부터 FAO(국제식량농업기구)와 WHO(세계보건기구)의 합동 잔류농약전문가 위원회 [1966년부터 식품규격위원회(CAC: Codex Alimentarius Committee) 산하 농약잔류분과위원회(CCPR: Codex Committee on Pesticide

Residues)로 개칭]에서 국제 잔류농약허용기준 설정에 관한 원칙적인 방법을 제시하였으며⁹⁾, 우리나라는 1967년부터 농작물과 식품의 잔류농약에 관한 분석과 연구가 농촌진흥청에서 시작되었고⁵⁾, 1971년에는 안전사용 기준을 마련하였다. 최근까지 잔류농약분석에 대한 연구는 주로 곡류와 야채, 과일 등의 식품을 대상으로한⁵⁻⁹⁾ 연구가 대부분이었고 점차 생약류 엑스제 등의 잔류농약 실험을 강화하는 단계에 있으며, 보건복지부고시 제1995-45호 및 식품의약품안전본부고시 제1996-14호로 생약 중의 유기염소계 5종 BHC, DDT, aldrin, dieldrin, endrin에 대한 기준 및 분석 방법을 설정하였다.

Nakajima등¹⁰⁾은 원생약과 탕제, 가루생약을 포함하는 정제와 생약엑스를 포함하는 정제, 인삼연질캡셀등에서 유기염소계 및 유기인산계 농약의 잔류량을 측정하여 보고하였다.

이에 저자들은 국내산 및 중국으로부터 수입된 생약과 생약엑스제에 대한 잔류농약분석을 1996년도에¹¹⁾ 이어 1997년도에도 원생약 10종, 원생약으로 추출한 탕제 1종 및 국산 엑스제 20종에 대하여 추가로 실시하므로써, 생약의 농약잔류량에 대한 기초 자료를 제공하고자 본 연구를 시도하였다.

재료 및 시약

1. 시료

한약 처방시 사용 빈도가 높은 원생약 10종을 경동시장에서

구입하였으며 이들 중 육계, 감초는 중국산이고 토천궁, 숙지황, 백복령, 황기, 당귀, 백작약, 대추는 한국산이며 국산 엑스제품은 시중에 유통되는 엑스그립 제품으로 복합 엑스제로서 사철탕, 계지복령환, 백호가인삼탕, 이중탕, 작약감초탕, 맥문동탕, 팔미원, 형방패독산 등 8종과 단방엑스제로서 백지엑스산-1, 마황엑스산, 건강엑스산, 만형자엑스산, 황기엑스산, 백지엑스산-2, 향부자엑스산, 반하엑스산-1, 감국엑스산, 광향엑스산, 반하엑스산-2 등 12종을 구입하였다. 복합엑스제의 조성은 Table 1과 같다.

2. 시약

추출 및 유출용매로 사용한 acetone, acetonitrile, hexane, diethylether는 잔류농약 분석용(Wako사)을 사용하였고 florisil 60-100mesh(Wako사), sodium chloride, sodium sulfate anhydrous는 특급시약을 사용하였으며 세정용 증류수는 water purifier(ELGA사)를 통과한 초순수를 이용하였다.

3. 기기

분석에 사용된 기기는 Gas chromatograph HP6890 series이며 칼럼은 HP-5 (320 μ m x 30m)와 HP-608 (250 μ m x 30m) 두가지를 사용하고 검출기는 ECD를 사용하여 실험하였다.

Table 1. Compositions of extracts of crude drugs

생약엑스제	조성	효능
사철탕(반하후박탕)	반하, 후박, 복령, 생강, 소엽	우울, 식도부이물감, 불안신경증, 신경성위염, 기침, 목원소리
계지복령환	계지, 복령, 목단피, 도인, 작약	하복부통, 어깨결림, 두중, 족냉, 월결통, 갱년기장애, 건통, 두중, 타박증, 기미, 동상
백호가인삼탕	택사, 복령, 저령, 백출, 육계	목이 마르고 몸에 열감이 있음
이 중 탕	인삼, 검강, 감초, 백출	태음병, 구토, 복통, 한사로 인한 광란과 맑은 침을 흘릴때
작약감초탕	작약, 감초	급격히 일어나는 근육의 경련을 수반하는 동통
맥문동탕	맥문동, 반하, 갱미, 대추, 백삼, 감초	담이 잘 안떨어지는 감기, 기관지염, 기관지천식
팔미원	숙지황, 산수유, 산약, 택사, 복령, 목단피, 계지, 부자	피로, 사지냉, 뇨량감소 혹은 다뇨, 하지통, 요통, 저린감, 소양증, 빈뇨, 부종, 배뇨곤란
형방패독산	강활, 독활, 시호, 전호, 적복령, 인삼, 지실, 길경, 천궁, 형개, 방풍, 감초	두부단독, 발진티푸스, 장티푸스류

4. 표준액조제

농약 표준품은 Riedel-de Haen사(Germany)와 화광순약(Japan)사 것을 구입하여 α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, aldrin, endrin, dieldrin, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD 각각을 정확히 10mg를 취하여 100ml volumetric flask에 넣고 hexane으로 녹여 100ppm으로 조제하여 stock solution으로 한 후 이 용액을 각각 300 μ l 씩 취하여 100ml volumetric flask에 넣고 표선을 맞추어 최종농도를 0.3ppm으로 하여 표준액으로 하였다.

실험 방법

1. 추출방법

시료는 생약의 잔류농약 허용기준 및 시험방법 (보건복지부 고시 제1995-45호 및 식품의약품안전본부고시 제 1996-14호)에 따라 추출하여 분석하였다.

2. 기기조건

Table 2과 같은 분석조건으로 잔류농약을 분석하였다.

결과 및 고찰

잔류농약을 분석하기 위해서는 시료에서 분석을 방해하는 성분을 제거하고 목적성분만을 얻기위한 추출과정을 통해 농약을 추출한 후 GC나 HPLC등 분석기기를 이용하여 목적성분을 분리하고 검출된 성분이 확실히 농약성분인지를 두 가지

성질이 다른 칼럼을 이용하여 cross check를 통해 확인하였다. 농약을 확인하기 위한 검출기로 전자포획 검출기(Electron capture detector: ECD)를 사용하였다. 이 검출기는 유기인제 할로겐 화합물이 주류인 이 hetero atom에 선택적으로 반응하며 감도가 좋고 사용법이 간편하다. 생약중 잔류농약시험은 우리 나라에서는 농약성분 5종에 대한 기준만 고시되어 있을뿐 세계적으로 유통되는 수만 종의 농약을 규제할 수 있는 실험방법을 갖추지 못하고 있는 실정이다.

규제 대상인 농약중 DDT는 chlorinated methane 유도체의 대표적 물질이며 가장 싸고 강력하여 널리 쓰인다. 자연에서 분해가 늦게되며 지방에 축적이 용이하므로 식물이나 곤충등에 축적되어서 먹이사슬에 의해 최종생물에도 영향을 주게 된다.¹²⁾ safety margin이 크기 때문에 많이 사용해도 아주 치명적인 예가 보고되진 않았다. 경구독성(LD₅₀)은 rat 851mg/kg이며 경피독성(LD₅₀)은 rat 1,931mg/kg이다. 발암성 및 변이원성이 확인되었다. α -BHC는 분말성 결정체로 경구독성(LD₅₀)은 rat 177mg/kg이며, 발암성 및 변이원성이 확인되었다. β -BHC는 무색 무취의 결정체로 경구독성은 rat 6,000mg/kg이며 증기는 눈, 코, 목구멍에 자극을 주며 축적되면 간손상이 있다. γ -BHC는 약간 곱팡이 냄새가 나는무색 결정으로 경구독성 (LD₅₀)은 rat 76mg/kg이며 경피독성 (LD₅₀)은 rat 500mg/kg이며 발암성 및 변이원성이 확인되었다. α -BHC와 γ -BHC는 증추에 흥분적으로 작용하고 β -BHC는 증추에 억제적으로 작용하는데 독성은 γ -BHC가 제일 강하다. aldrin은 황갈색의 무색에 가까운 결정으로 경구독성(LD₅₀)은 rat 98mg/kg이며 발암성 및 변이원성이 확인되었다. endrin은 백색의 결정성 고체로 경구독성(LD₅₀)은 rat 3mg/kg이며 경피독성은 (LD₅₀) rat 12mg/kg이다. 용액이

Table 2. Analytical condition of GC.

GC	:	HP6890 series	
Detector	:	ECD	
Injector	:	HP6890 injector	
Injection mode	:	Splitless mode	
Injector Temp.	:	230°C	
Detector Temp.	:	280°C	
Column	:	HP-5 (320 μ m x 30m)	HP-608 (250 μ m x 30m)
Column Temp	:	initial Temp./time	140°C/1 min 140°C/2 min
Program	:	rate	5°C/min
	:	final Temp./time	170°C/1min 190°C/2 min
	:	rate A	3°C/min
	:	final A Temp.	215°C/1min 215°C/1 min
	:	rate B	15°C/min
	:	final B Temp.	280°C 280°C/5 min
N ₂ Flow	:	2ml/min	
Pressure	:	12.4 psi	
Sample size	:	2 μ l	

2.5% 이상의 농도일 때 빠르게 흡수가 일어나며 현기증, 구토, 복통, 혈뇨 등의 증상이 있다. dieldrin은 백색의 결정으로 경구독성(LD₅₀)은 rat 38,300μg/kg이며 경피독성(LD₅₀)은 10mg/kg이다. 발암성 및 변이원성이 확인되었으며 증기압과 용해도가 낮아서 잔류성이 길고 강한 지용성으로 먹이 사슬에 강하게 농축되며 환경중 잔류성이 3년 이상이다.

본 실험에서는 김등이 분석한 방법¹¹⁾과 동일한 비극성 칼럼인 HP-5와 미국 EPA(환경보호청)의 규정(Method 608)에 따라 제작한 HP-608 칼럼을 사용하였다. 보통 극성 HP-608 칼럼과 비극성 칼럼인 HP-5와는 용출 순서와 머무름시간이 달라 농약을 규명하는데 효과적이다. 5종류의 유기염소제에 대해서 잔류농약 검사를 행하였으며 표준품의 chromatogram은 Fig. 1-2와 같다. 14개의 표준품을 사용하여 HP-5 칼럼으로 분석한 결과 10개의 peak는 분리되고 o,p'-DDE와 o,p'-DDT 및 DDT와 p,p'-DDT는 분리되지 않고 겹쳐서 나타나며 HP-608 칼럼을 이용해 분석한 결과 o,p'-DDE와 o,p'-DDT와 p,p'-DDE와 dieldrin 및 p,p'-DDT와 DDT는 피크가 겹친 것을 알 수 있었다. 김등¹¹⁾이 실험한 결과 생약 48종중 3건에서 농약이 검출되었는데 중국산 백출 (r-BHC

0.049ppm), 중국산 우슬(pp'-DDE 0.034ppm) 그리고 국산 복령(endrin 0.004ppm) 총 3건이 검출되었으며 검출량은 보건복지부가 정한 '생약의 잔류농약 허용기준' 이하였고 생약 엑스과립의 경우는 검출되지 않았는데 이는 휘발성인 농약 성분이 제거될 수 있는 과립 제조과정을 거치기 때문인 것으로 추정된다고 하였다. 본시험에서는 중국산 육계(원생약)에서 잔류농약이 검출되었고(Fig. 3-4) 그 양은 허용기준 이하였으며 원생약을 열탕으로 추출한 탕제와 엑스제에서는 잔류농약이 검출되지 않았다.

Nakajima등¹⁰⁾은 유기염소계 잔류농약은 수종의 원생약에서 검출되었으나 유기인산계 잔류농약은 검출되지 않았으며 유기염소계 잔류농약은 원생약으로 조제한 탕제가 원생약에 비해 0-9.4%로 감소되고 생약가루를 포함하는 제제가 생약엑스를 포함하는 제제에 비해 높은 잔류량을 나타내고 fish-liver oil을 포함하는 연질캡셀의 경우 총 DDT가 1ppm이상 검출되고 인삼엑스연질캡셀의 경우에도 총 BHC가 1ppm이상 검출되었다고 보고하고 있다. 원생약 뿐만 아니라 이를 원료로 만든 제제에 대해서도 잔류농약시험이 수행되어 양질의 생약이 공급되는데 기여해야 할 것으로 사료된다.

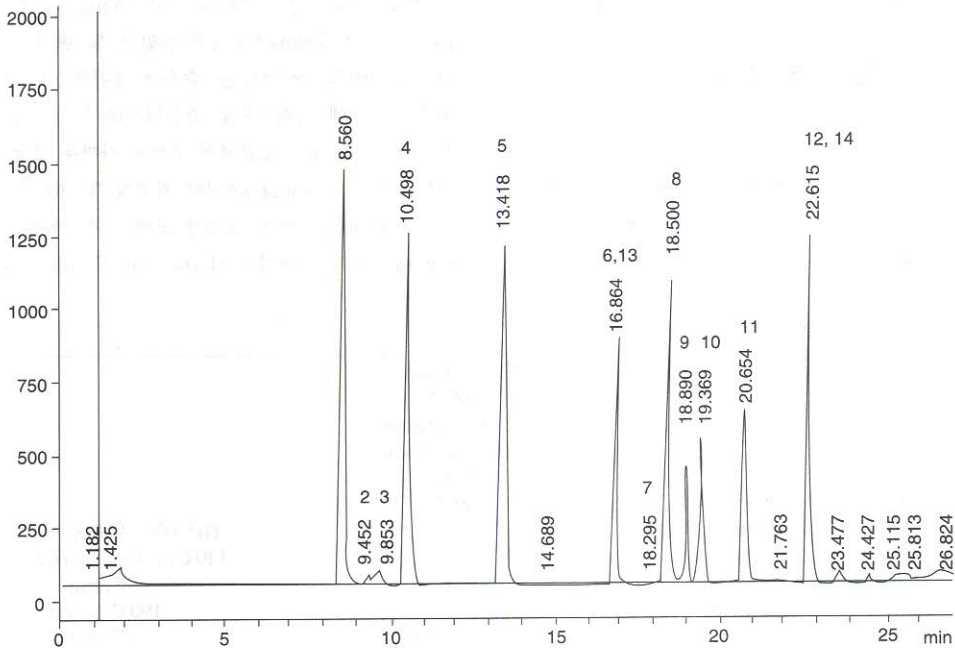


Fig. 1. Chromatogram of 5 kinds of pesticide standard on HP-5
 1. a-BHC 2. b-BHC 3. r-BHC 4. -BHC 5. aldrin 6. o,p-DDE
 7. dieldrin 8. p,p'-DDE 9. o,p'-DDD 10. endrin 11. p,p'-DDD
 12. p,p'-DDT 13. o,p'-DDT 14. DDT

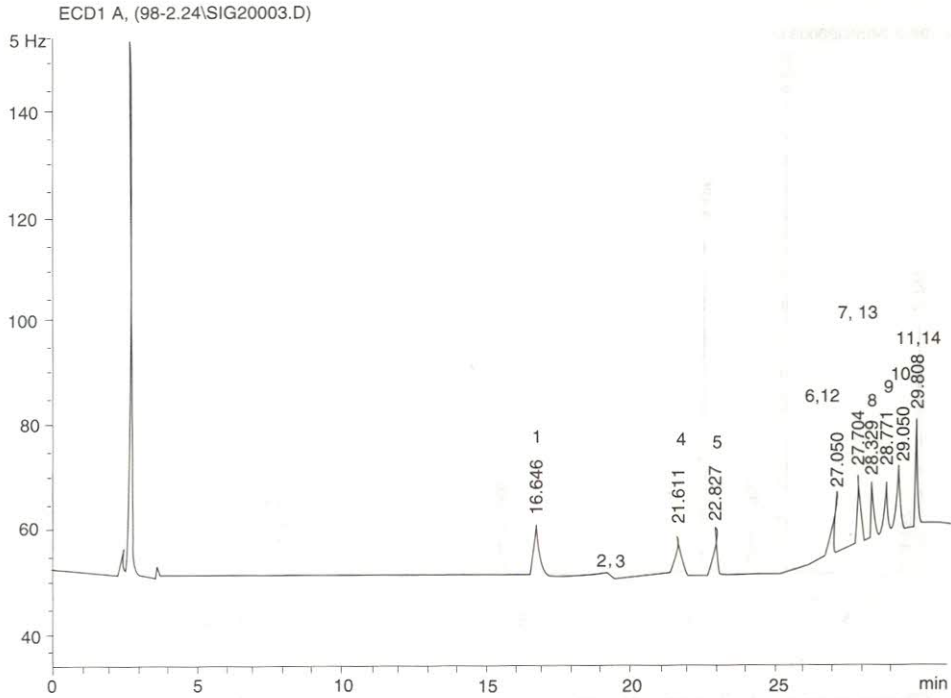


Fig. 2. Chromatogram of 5 kinds of pesticide standard on HP-608
 1. a-BHC 2. b-BHC 3. r-BHC 4. -BHC 5. aldrin 6. o,p-DDE
 7. dieldrin 8. p,p'-DDE 9. endrin 10. p,p'-DDD 11. p,p'-DDT
 12. o,p'-DDE 13. dieldrin 14. DDT

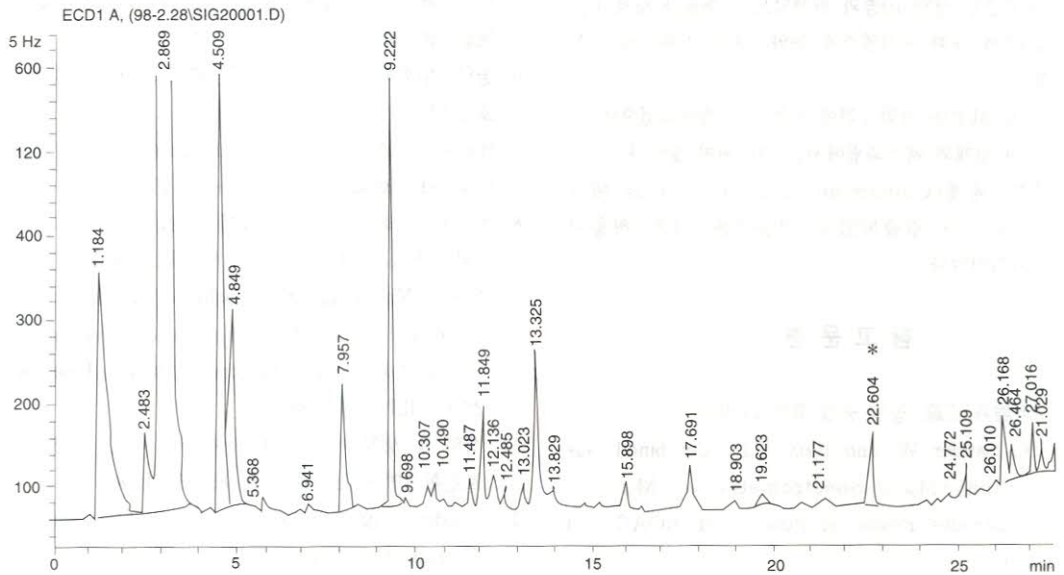


Fig. 3. Chromatogram of Cinnamomi cortex spissus (China) in DDT detection on HP-5

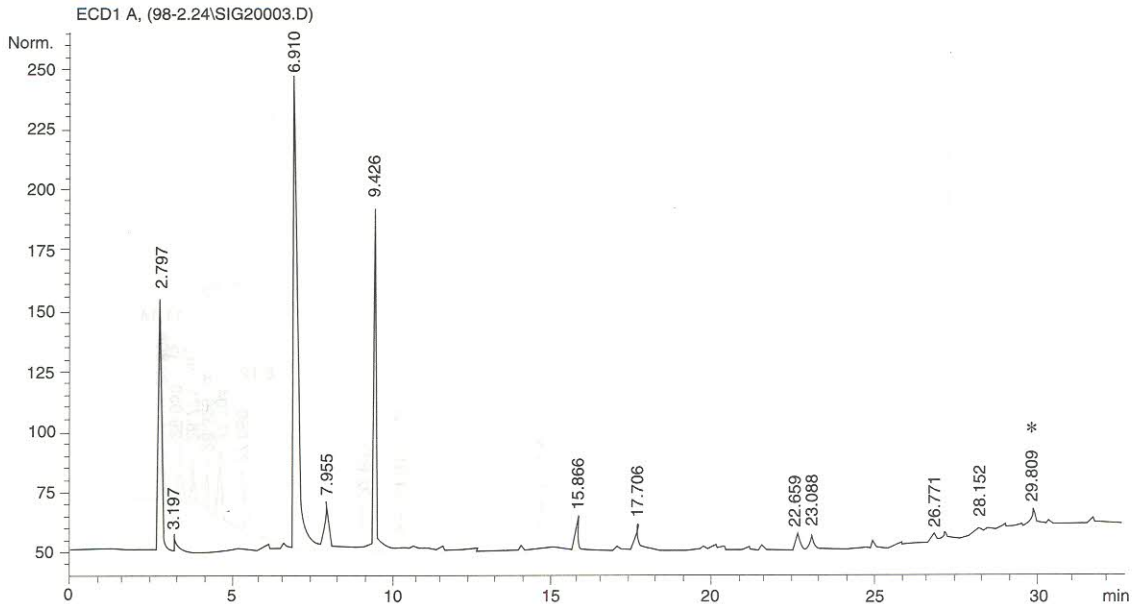


Fig. 4. Chromatogram of Cinnamomi cortex spissus (China) in DDT detection on HP-608

결 론

시중에 유통중인 생약 10종과 원생약으로 추출한 당제 1종, 엑스과립 20건에 대한 유기염소계 농약 5종의 잔류농약 분석을 행한 결과

1. 분석시료 31건중 생약 1건에서 농약이 검출되었으며 생약으로 추출한 당제와 엑스과립에서는 검출되지 않았다.
2. 중국산 육계(Cinnamomi cortex spissus)에서 DDT(0.08ppm)가 검출되었고 검출량은 기준 허용치(0.1ppm) 이하이었다.

참 고 문 헌

1. 농약 - 世論과 正論, 농약 공업 협회 (1992).
2. Mam B., Sander W. and Bary T.L: Combined Gas chromatography-Mass Spectrometry of Multiple Chlorined Pesticides Reside in Food. J of AOAC 54 (1):99(1971).
3. Kojima K.: 食品中 残留農藥許容の 世界各國に あける 規制. Food Sanitation Research 32(12):38(1994).
4. 농촌진흥청: 농촌진흥청 식환시험연구보고서(1967).
5. 小島 康平 : 食品中の残留農藥許容量の世界各國における 規制, 食品衛生研究, 32(12): 1129 (1982).
6. 농약공업협회, 농약의 독성시험과 그 의미, 농약과 식물보호, 12(3), (1991).
7. Hassal, K.A. : The Biochemistry and Uses of Pesticide. Macmillian, 2nd ed., (1990).
8. 농약공업협회, 농약사용지침서 (1991)
9. 농림수산부, 농약관리법, 동시행규칙 (1986).
10. Keiko Nakajima and Tochiko Yasuda : Pesticide residues in crude drugs and Pharmaceutical Preparation containing crude durgs. Eisei Kagaku 29(6) 427-432 (1983)
11. 생약 및 생약 엑스제중의 잔류농약 측정, 김양숙 외 7인, 보건환경연구원보 제 32권, 83-89 (1996)
12. Goodman & Gilman, The Pharmacological Basis of Therapeutics, Eighth Edition Vol. II