

인천광역시 유통 한약재의 잔류농약 실태 조사 및 위해평가

강민정* · 권성희 · 김선희 · 염미숙 · 박병규 · 이희정 · 김지형 · 주광식 · 허명제 · 권문주
인천광역시 보건환경연구원 삼산농산물검사소

Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues in Herbal Medicines in Incheon

Min-jeong Kang*, Sung-Hee Kwon, Sun-Hoi Kim, Mi-Sook Yeom, Byung-Kyu Park, Hee-jeong Lee,
Ji-Hyeung Kim, Kwang-sig Joo, Myung-je Heo, Mun-ju Kwon
*Department of Samsan Agricultural Products Inspection Center,
Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea*

(Received January 31, 2024/Revised March 18, 2024/Accepted April 2, 2024)

ABSTRACT - This study investigated the levels of 345 pesticide residues in 50 herbal medicines sold in Incheon metropolitan city to determine their safety. Pesticide residues are harmful substances that can cause serious health problems owing to their toxicity and carcinogenicity. The analysis of pesticide residues in the samples was conducted using the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) method, known for its high analysis efficiency, to analyze a wide range of pesticides for which no standards have been set. The analysis was cross-validated with the pretreatment method outlined in the Korea Pharmacopoeia. Among the 50 samples encompassing 24 different herbs, 22 pesticide residues were detected in 24 samples, covering 7 distinct herbs, resulting in a detection rate of 48%. It is noteworthy that, except for two cases, all detected pesticides were those for which no standards were set. However, after conducting a risk evaluation considering the daily dosage of herb, it was determined that the levels of pesticide residues were within safe limits. Pesticides with high frequency within the same category of herbs were detected, indicating the necessity for continuous monitoring and regulation. In addition, comparative analysis using the pretreatment method outlined in the Korean Pharmacopoeia, yielded similar results, suggesting the possibility of analyzing pesticide residues in herbs using the QuEChERS method. The study emphasizes the importance of continuous monitoring of pesticide residues in herbs and the development of high-efficiency reliability analysis methods should continue to ensure consumer safety.

Key words: Pesticide residues, Herbal medicines, QuEChERS, Risk assessment

동의보감 등에 따르면 우리나라는 예로부터 질병을 치료하는데 약용 식물로서 한약재를 사용해 왔다. 최근 고령사회에 진입하면서 질병 치료뿐만 아니라 건강관리를 위한 목적으로 한약재의 사용 범위가 건강기능식품 등 식품으로도 확대되어 한약재 산업시장이 커지고 있으며¹⁾, 중금속, 잔류농약과 같은 유해 잔류물질의 안전 문제에 대

해서도 국민적 관심이 증가하고 있다²⁾.

한약재 수요가 확대되면서 국내에서는 야생 채취 보다는 상업적·인위적 재배가 이루어지고, 일부 품목은 수입산으로 대체되고 있다. 재배시 생산성 향상 및 병해충, 잡초 제거를 위해 농약 사용은 필히 수반되기에 재배시 사용된 농약이 최종 수확물인 한약재에 남아있을 가능성이 매우 높다³⁾. 국내 한약재 재배는 소규모 생산 위주의 소면적 작물로 이루어지는 경우가 많아 생약 재배에 대한 지식 부족으로 부적절한 농약 사용, 취급 보관상 부주의로 오남용 문제가 있을 수 있다⁴⁾. 또한 수입 한약재의 경우 수입국마다 관리기준이 상이하고, 뛰어난 효능의 이유로 금지 농약을 불법 사용하는 경우가 있어 잔류농약 위해 가능성의 우려가 높다⁵⁾. 특히 한약재는 유효성분을 포함한 여러 종류의 부성분을 다르게 함유하고 있어, 물질의 흡수, 이

*Correspondence to: Min-jeong Kang, Department of Samsan Agricultural Products Inspection Center, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon 21620, Korea
Tel: +82-32-440-5466, Fax: +82-32-440-8801
E-mail: minj303@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

동, 축적, 분해 등의 메커니즘이 다르기 때문에 잔류농약 종류 및 양을 파악하기에 어려우며, 이러한 잔류농약은 미량으로도 인체에 영향을 줄 수 있기에 세부적인 안전관리가 필요 수행되어야 한다^{6,7)}.

현재 대한민국약전 및 대한민국약전외한약(생약)규격집에 기재되어 있는 한약재 599품목의 잔류농약 기준은 일부 품목을 제외하고는 대부분 사용금지 농약인 유기염소계 농약 5종(dichloro diphenyl trichloroethane (DDT), dieldrin, benzene hexachloride (BHC), aldrin, endrin)의 기준만 설정되어 있으며, 기준이 설정되어 있지 않은 농약이 검출되었을 경우, 유럽약전 기준이나 해당 농약의 일일섭취량(acceptable daily intake, ADI)과 해당 생약의 일일 복용량(daily dose of the drug, MDD)을 고려한 위해 평가를 통해 적부 판정을 하도록 되어 있다⁸⁾. 이처럼 생약에 사용 가능한 농약의 수가 절대적으로 부족하며, 이로 인한 부적절한 농약사용으로 잔류농약 초과 검출 등 품질 규격 부적합 안전성 이슈가 지속 발생하고 있다⁹⁾. 소비자 건강 위해 문제, 부적합 결과에 따른 재배 농가의 피해 문제를 막기 위해 안전관리를 위한 생약 중 농약 잔류허용기준의 확대가 필요하며, 이를 위해서는 생약 품목별 잔류농약 모니터링이 먼저 수행되어야 할 것이다.

생약의 잔류농약 적합 여부를 확인하기 위한 분석법으로 대한민국약전 일반시험법 잔류농약 시험법에는 다성분 동시분석법 3개, 단성분 분석법 14개로 총 63종 농약에 대한 시험법만 제시되어 있어, 이외 다수의 잔류농약을 모니터링을 하는데 어려움이 있다¹⁰⁾. 한약재의 DDT 등 기준규격 잔류농약에 대한 연구사례는 불검출인 경우가 많고^{11,12)}, Kim 등¹³⁾의 연구에서 기준규격 외 156종의 잔류농약 모니터링 결과에 대해 보고하였지만, 여전히 관련 연구가 미비하다. 또한 안전한 생약 유통 환경 확장을 위해서는 생약 중 다수의 농약을 한번에 분석할 수 있는 간편성 및 신뢰성을 확보한 분석법 개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 한약재의 유해물질 중 하나인 잔류농약의 안전성을 확인하고자 345종의 농약의 잔류량을 QuEChERS법을 적용하여 검사하였으며, 이는 향후 한약재 안전관리에 있어 기준 규격을 설정하는데 필요한 기초 자료로 활용될 것으로 기대된다. 또한, 시험법 유효성을 검증하고 대한약전 생약 잔류농약 전처리법 결과와 비교 분석하여, QuEChERS 전처리를 적용한 한약재 잔류농약 분석으로서의 가능성을 확인하고자 한다.

Materials and Methods

대상 시료

2022년 인천 관내에서 판매되는 한약재 24품목 50건을 대상으로 실험하였으며, 국내산 12품목 27건, 수입 17품목 23건으로 국내산이 더 많았다. 시료는 분쇄 후 밀봉 포장하여

Table 1. The number of samples used for analysis

Type	Number of samples
Cnidium Rhizome (천궁)	7
Atractylodes Rhizome White (백출)	5
Platycodon Root (길경)	4
Alisma Rhizome (택사)	4
Angelica Gigas Root (당귀)	4
Angelica Dahurica Root (백지)	4
Ostericum Root (강활)	2
Saposhnikovia Root (방풍)	2
Cinnamon Bark (육계)	2
Cyperus Rhizome (향부자)	2
Others	14
Total	50

냉동(-20°C) 보관하면서 사용하였다. 대상 시료 목록은 Table 1과 같으며, 갈근, 감초, 계지, 곡기생, 맥문동, 목단피, 목향, 복령, 작약, 지각, 황금, 황기, 황백, 후박은 각 1건씩 수거하였다.

표준물질 및 시약

농약 표준품은 AccuStandard (New Haven, CT, USA) 제품을 사용하였고, 추출용매 dichloromethane (DCM), n-hexane, acetonitrile, acetone, water, ethyl acetate는 Honeywell 사(Charlotte, NC, USA)의 HPLC grade로, sodium chloride (Junsei, Tokyo, Japan), sodium sulfate (Junsei, Tokyo, Japan)를 사용하였다. 시료의 정제는 florisil cartridge (1 g, 6 mL, Bekolut, Bruchmühlbach-Miesau, Germany)를 사용하였으며, QuEChERS법에 필요한 재료로 QuEChERS Extract Kit, QuEChERS dSPE clean-up kits (Chromatific, Heidenrod, Germany)를 구입하여 사용하였다.

분석농약

분석 대상 농약은 식품공전 다성분 시험법-제2법의 분석 가능한 농약을 대상으로, 총 345종의 농약을 분석하였다.

분석방법

시료의 전처리는 식품공전 다성분 시험법-제2법(QuEChERS법) (Fig. 1)과 대한민국약전 일반시험법 생약 시험법(Fig. 2)에 따라 각각 실시하였다. QuEChERS 전처리법의 경우 생약은 일반 농산물과 다르게 건조물의 형태로서 고형분 함량이 높아 2g을 채취한 후 습윤화하여 실험하였다. GC 분석은 GC-MS/MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를, LC 분석은 LC-MS/MS (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 사용하였다. 잔류농약 정성 및 정량분석을 위해 사용한 장비의 분석 조건은 Table 2, 3과 같다.

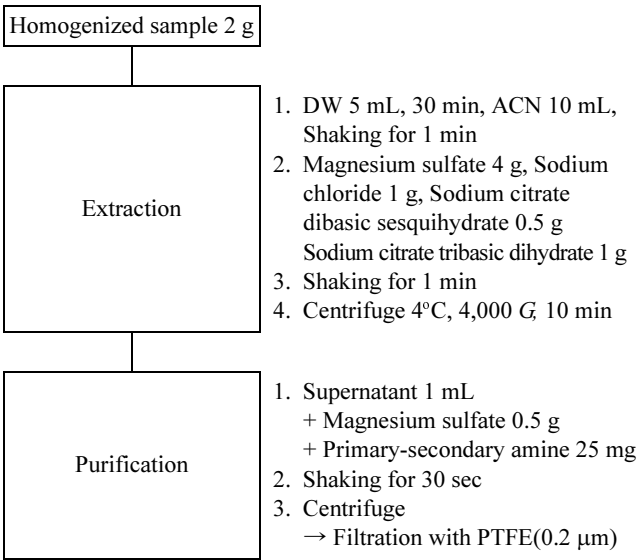


Fig. 1. Pretreatment method of pesticides by QuEChERS.

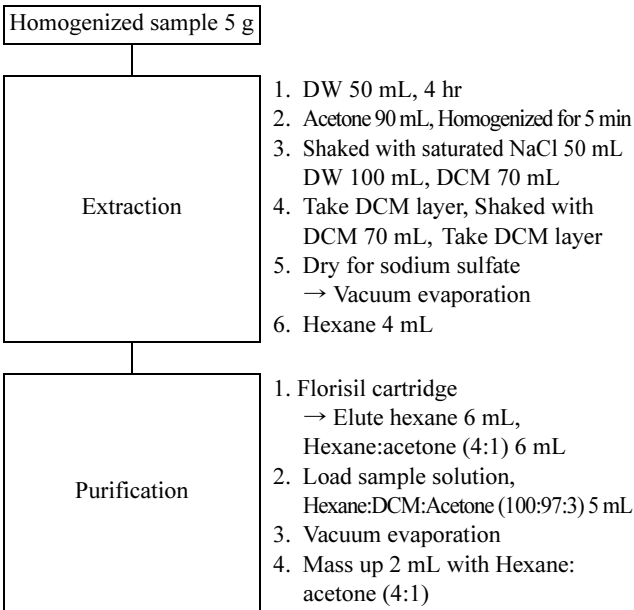


Fig. 2. Pretreatment method of pesticides by Korean Pharmacopoeia.

유효성 검증

시험방법의 유효성 검증은 한약재에서 다빈도 검출된 농약을 대상으로 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에 따라 실시하였다¹⁴⁾. 직선성은 각 농약을 0.005-0.2 mg/L 농도로 제조하여 검량선 작성 후 결정계수 (coefficient of determination, R²)를 확인하였고, 회수율 시험은 잔류농약이 검출되지 않은 한약재 무처리 시료에 표준용액을 0.05, 0.1, 0.5 mg/kg 수준으로 첨가한 후 시험법과 동일하게 3회 반복 수행하였다. 회수율 평균으로 정확도를, %상대표준편차(percent relative standard deviation)로 정밀도를 확인했다. 검출한계(limit of detection, LOD),

Table 2. Analytical conditions of GC-MS/MS

Instrument	GC-MS/MS
Column	Agilent DB-5MS (250 μm × 30.0 m, 0.25 μm)
Injection volume	1 μL
Flow rate	Carrier gas : He, 0.8 mL/min Collision flow : N ₂ , 1 mL/min Quench flow : He, 4 mL/min
Injection temperature	250°C
Split mode	Splitless
Oven temperature	60°C (0 min) → 180°C (6 min) → 300°C (30 min) → 300°C (32 min)
Ion source temperature	250°C

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	LC-MS/MS
Column	Thermofisher Scientific Hypersil GOLD (2.1 mm×100 mm, 1.9 μm)
Injection volume	2 μL
Flow rate	0.3 mL/min
Column oven	40°C
Mobile phase	A: 0.1% formic acid and 5 mM ammonium acetate in methanol B: 0.1% formic acid and 5 mM ammonium acetate in water
Gradient condition (%B)	90 → 90(1 min) → 40(2.5 min) → 5(9 min) → 5(12 min) → 90(12.1 min) → 90(15 min)
Ion source type	ESI (Electrospray ionization), Positive ion spray mode (3000 V)
Scan type	50–1650 m/z

정량한계(limit of quantification, LOQ)는 회귀직선의 y절편의 표준편차를 검량선 기울기로 나눈 값에 각각 3.3, 10을 곱하여 산출하였다.

잔류농약의 위해성 평가

검출된 잔류농약의 위해성 평가는 식품의약품안전처의 인체적용제품 위해성평가 공통지침서에¹⁵⁾ 따라 수행하였다. 잔류농약 평균 검출량에 해당 한약재의 일일평균복용량을 곱한 값을 한국인의 평균체중 66.55 kg¹⁶⁾으로 나누어 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI, mg/kg b.w./day)을 구하였다. 일일섭취추정량(EDI)을 일일섭취허용량(ADI, mg/kg b.w./day)으로 나눈 후 100을 곱하여 위해도(hazard index, ADI%)를 평가하였다. 각 농약의 일일섭취허용량(ADI)와 한약재의 일일평균복용량은 한약(생약)의 기준미설정 잔류농약 적부판정해설서¹⁷⁾ 및 식품의약품안전처 잔류물질정보¹⁸⁾를 참고하였다.

Table 4. Linearity, recovery rate, limit of detection (LOD), and limit of quantification (LOQ) of pesticides detected

Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Concentration (mg/kg)	Recovery \pm RSD (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Tebuconazole	0.9999	0.05	109.93 \pm 2.13	0.008	0.026
		0.1	106.50 \pm 0.31		
		0.5	107.01 \pm 0.70		
Linuron	0.9995	0.05	111.33 \pm 4.71	0.020	0.062
		0.1	105.67 \pm 0.45		
		0.5	102.40 \pm 1.55		
Azoxystrobin	0.9977	0.05	104.67 \pm 5.02	0.001	0.004
		0.1	108.67 \pm 3.04		
		0.5	109.80 \pm 6.09		
Paclobutrazol	0.9960	0.05	106.33 \pm 3.98	0.030	0.090
		0.1	113.37 \pm 1.46		
		0.5	106.72 \pm 0.81		
Prometryn	0.9987	0.05	108.47 \pm 1.02	0.017	0.051
		0.1	109.30 \pm 0.71		
		0.5	106.03 \pm 1.05		
Pyraclostrobin	0.9999	0.05	92.67 \pm 2.03	0.001	0.004
		0.1	88.33 \pm 2.33		
		0.5	84.20 \pm 1.01		
Isoprothiolane	0.9999	0.05	105.53 \pm 1.79	0.006	0.018
		0.1	104.10 \pm 1.11		
		0.5	102.95 \pm 0.41		
Propiconazole	0.9999	0.05	107.27 \pm 1.29	0.003	0.010
		0.1	99.50 \pm 2.87		
		0.5	104.73 \pm 2.95		
Pendimethalin	0.9981	0.05	114.53 \pm 3.13	0.020	0.062
		0.1	107.33 \pm 5.37		
		0.5	103.27 \pm 1.20		
Diphenylamine	0.9986	0.05	108.33 \pm 4.84	0.018	0.054
		0.1	110.97 \pm 0.96		
		0.5	98.35 \pm 4.13		
Epoxiconazole	0.9981	0.05	102.07 \pm 0.61	0.004	0.012
		0.1	105.60 \pm 1.68		
		0.5	106.79 \pm 0.47		
Tetraconazole	0.9997	0.05	112.93 \pm 4.05	0.008	0.025
		0.1	100.80 \pm 1.91		
		0.5	107.62 \pm 0.47		
Metaflumizone	0.9993	0.05	103.33 \pm 6.03	0.025	0.075
		0.1	109.00 \pm 3.43		
		0.5	108.67 \pm 0.22		
Chlorfenapyr	0.9999	0.05	102.40 \pm 0.86	0.005	0.016
		0.1	109.90 \pm 2.59		
		0.5	109.41 \pm 6.56		
Iprobenfos	0.9997	0.05	103.87 \pm 2.16	0.017	0.053
		0.1	105.97 \pm 1.18		
		0.5	107.43 \pm 0.53		
Procymidone	0.9999	0.05	90.53 \pm 1.22	0.008	0.023
		0.1	95.70 \pm 0.99		
		0.5	99.88 \pm 1.05		
Etofenprox	0.9999	0.05	97.33 \pm 2.49	0.005	0.015
		0.1	93.33 \pm 0.47		
		0.5	91.53 \pm 2.45		
Dimethoate	0.9995	0.05	86.67 \pm 2.45	0.011	0.033
		0.1	89.67 \pm 1.24		
		0.5	96.20 \pm 1.30		
Metalaxyl	0.9999	0.05	96.87 \pm 2.15	0.005	0.015
		0.1	102.87 \pm 1.53		
		0.5	106.45 \pm 1.34		
Thiobencarb	0.9992	0.05	109.3 \pm 6.06	0.014	0.042
		0.1	107.0 \pm 4.96		
		0.5	99.7 \pm 2.71		
Thifluzamide	0.9970	0.05	97.33 \pm 2.92	0.026	0.079
		0.1	103.90 \pm 1.08		
		0.5	107.95 \pm 0.84		
Chlorpyrifos	0.9983	0.05	93.67 \pm 2.81	0.019	0.058
		0.1	100.97 \pm 2.25		
		0.5	106.63 \pm 1.88		

Results and Discussion

유효성 검증 결과

유통 한약재에서 검출된 잔류농약에 대한 시험법 유효성 검증결과는 Table 4와 같다. 각 농약을 무처리 시료 시험용액으로 희석하여 구한 검량선의 직선성 상관계수는 0.9960-0.9999, 검출한계는 0.001-0.030 mg/kg, 정량한계는 0.004-0.090 mg/kg으로 나타났다. 각 농약에 대한 회수율

은 0.05 mg/kg 농도에서 86.7-114.3%, 0.1 mg/kg 농도에서 88.3-113.4%, 0.5 mg/kg 농도에서 84.2-109.8% 범위이며, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)는 0.3-6.1%로 나타나, Codex에서 요구하는 잔류농약 시험법 검증에 대한 회수율 및 정밀성의 유효범위에 적합¹⁾하였다.

한약재 품목별 잔류농약 검출 결과

24품목 50건 한약재에서 345종의 잔류농약을 분석한 결

Table 5. The result of the detection of pesticide residues in herb medicines

Herbal medicine	Plant parts	Pesticide	No. of detection	Mean conc. of residue (Min.-Max.;mg/kg)	Maximum residue limit (mg/kg)
Cnidium Rhizome (천궁)	Rhizome	Tebuconazole	6	0.29 (0.08-0.51)	2.0
		Paclbutrazol	5	0.27 (0.18-0.38)	1.0
		Prometryn	5	0.11 (0.09-0.15)	2.0
		Pyraclostrobin	4	0.21 (0.08-0.31)	2.0
		Propiconazole	3	0.15 0.07-0.19	4.0
		Azoxystrobin	2	0.02 (0.01-0.02)	12.0
		Linuron	2	0.37 (0.26-0.47)	0.5
		Epoxiconazole	1	0.06	0.4
		Tetraconazole	1	0.17	0.2
		Metaflumizone	1	0.19	6.0
Alisma Rhizome (택사)	Tuber	Chlorfenapyr	1	0.15	2.0 ¹⁾
		Isoprothiolane	4	3.45 (0.45-5.91)	6.0
		Tebuconazole	3	0.86 (0.10-1.98)	2.0
		Azoxystrobin	3	0.11 (0.05-0.17)	12.0
		Iprobenfos	1	0.34	2.0
Angelica Gigas Root (당귀)	Roots	Pyraclostrobin	1	0.16	2.0
		Linuron	4	0.16 (0.10-0.27)	0.4
		Procymidone	1	0.10	0.1 ¹⁾
		Tebuconazole	1	0.09	1.0 ¹⁾
		Etofenprox	1	0.04	2.0
		Dimethoate	1	0.05	0.1 ²⁾
Angelica Dahurica Root (백지)	Roots	Metalaxyl	1	0.05	4.0
		Pendimethalin	2	0.09 (0.07-0.10)	0.1 ²⁾
		Diphenylamine	1	0.07	5.0
		Thiobencarb	1	0.42	0.5
Atractylodes Rhizome White (백출)	Rhizome	Linuron	1	0.03	0.5
		Tebuconazole	1	0.07	2.0
		Azoxystrobin	1	0.01	10.0
Saposhnikovia Root (방풍)	Roots	Thifluzamide	1	0.03	0.7
		Chlorpyrifos	1	0.02	0.6
Ostericum Root (강활)	Roots, Rhizome	Diphenylamine	1	0.02	3.0

¹⁾ Standards by Korean Pharmacopoeia.

²⁾ Standards by European Pharmacopoeia.

과는 Table 5와 같다. 24품목 50건 중 7품목 24건의 한약재에서 농약이 검출되어 전체 48.0%의 검출률을 나타내었고, 천궁, 택사, 당귀, 백지, 방풍은 수거된 모든 검체에서 잔류농약이 검출되었다. 국산 한약재 12품목 27건 중 6품목 17건(62.9%), 수입 한약재 15품목 23건 중 3품목 7건(33.3%)에서 잔류농약이 검출되어 국산 한약재에서 더 많이 검출되었다.

품목 천궁, 택사, 당귀, 백지, 백출 순으로 많은 농약의 종류가 검출되었으며, 잔류농약이 검출된 한약재 7품목 모두 뿌리 및 뿌리줄기를 사용하는 한약재였는데, 이는 뿌리 부위를 사용하는 근경류 생약은 일반적으로 재배기간이 길어 작물 체내 물질의 축적 수준이 높아지는 특성이 있는데서 기인한 것으로 보인다^{20,21}). Jeong 등²²)에 따르면, 본 연구에서 농약이 가장 많이 검출된 천궁은 3월에 파종하여 10월 하순에서 11월 상순에 수확하는 것이 일반적으로, 재배기간이 긴 편이다. 따라서 병해충 발생 우려가 크기에 농약 사용이 필히 수반될 수밖에 없고, 농약이 잔류할 가능성이 높다.

유통 한약재의 잔류농약 연구에서 Lee 등²³)은 한약재 천궁 2건에서 endosulfan이 0.4, 1.8 mg/kg으로 잔류허용기준치 0.2 mg/kg를 초과하여 부적합 판정되었음을 보고하였고, Kim 등²⁴)의 연구에서 또한 천궁, 택사에서 endosulfan이 각 4.3, 7.2 mg/kg 으로 검출되어 부적합하였다. 천궁에서 endosulfan 외 tebuconazole 등 기준규격 외 농약이 검출되었으나, 본 연구 결과와 비교시 농약의 종류는 tebuconazole을 제외하고 상이했다. Endosulfan은 국내에서 지오릭스라는 상표명으로 2011년까지 사용되었으나, 포유동물에 대한 독성과 환경 잔류성으로 2012년 이후 전면 등록 취소되었는데²⁵), 이에 따라 최근 천궁, 택사 등 한약재에 endosulfan이 사용되지 않고, 다른 종류의 농약이 사용되어 잔류한 것으로 보인다.

검출 농약 중 천궁의 chlorfenapyr (기준 2.0 ppm 이하),

당귀의 tebuconazole (기준 1.0 ppm 이하)을 제외하고는 모두 기준 미설정 농약으로, 대한민국약전 판정 항에 따라 유럽약전의 기준을 따르거나, 유럽약전 기준이 없는 경우 「한약(생약)의 기준 미설정 잔류농약 적부판정 해설서」의 해당 농약의 일일섭취량과 해당 생약의 일일 복용량을 고려하여 적부판정을 하였다. 검출된 농약 중 적부판정 기준을 초과하는 농약은 없었으나, 천궁의 tebuconazole, paclobutrazol, 택사의 isoprothiolane, 당귀의 linuron과 같이 특정 품목에서 특정 농약이 반복 검출되는 것을 확인하였다. 당귀의 linuron을 제외하고는 해당 품목에 사용 등록이 되지 않은 농약들로, 추후 안전관리를 위해 주의 깊게 살펴봐야 할 것으로 판단된다. 특히 택사의 경우 최근 3년간 잔류농약 부적합으로 회수·폐기되는 사례가 매년 지속 발생하고 있어 더 주의가 요구된다²⁶).

기준 미설정 농약이 검출된 한약재 중 천궁, 당귀, 백출은 「2021년 한약소비실태 보고서」에 따르면 한의원, 약국 등에서 조제·판매시 가장 많이 소비되는 한약재 상위 15위 내에 모두 포함되어 있으며²⁷), 당귀는 가장 많이 소비한 한약재 1위로, 약 40%를 차지하였다. 실제 많은 사람이 섭취하는 다소비 한약재에서 기준 미설정 농약이 검출되었기에 안전관리 필요성이 제기된다.

농약별 검출현황

농약별 검출현황을 확인한 결과 총 22종의 농약이 검출되었으며, 검출 빈도는 tebuconazole (11건), linuron (7건), azoxystrobin (6건), paclobutrazol (5건), prometryn (5건), pyraclostrobin (5건) 순이었다. 사용 목적에 따른 농약 분류로는 tebuconazole 등 살균제 13종, linuron 등 제초제 3종, chlorfenapyr 등 살충제 5종, paclobutrazol 생장조절제 1종으로, 살균제 농약이 가장 많았다.

검출 농약 22종 중 tebuconazole, azoxystrobin, pendimethalin 등 8종을 제외한 linuron, paclobutrazol 등 14종은 대한민

Table 6. Type and number of pesticides detected in herb medicines

Type	Pesticide	No. of detection	Type	Pesticide	No. of detection	
Fungicide	Tebuconazole	11	Fungicide	Thiobencarb	1	
	Azoxystrobin	6		Thifluzamide	1	
	Pyraclostrobin	5		Linuron	7	
	Herbicide	Isoprothiolane	4	Prometryn	5	
		Propiconazole	3	Pendimethalin	2	
		Diphenylamine	2	Metaflumizone	1	
		Epoxiconazole	1	Chlorfenapyr	1	
		Insecticide	Tetraconazole	1	Etofenprox	1
			Iprobenfos	1	Dimethoate	1
			Procymidone	1	Chlorpyrifos	1
Plant growth regulator	Metalaxyl	1	Paclobutrazol	5		

국약전 잔류농약 시험법에 제시되지 않은 농약들로, 규격 관리가 되지 않은 농약들이 더 많이 검출되었다. 이는 농촌진흥청에 품목 등록이 되어 있지 않은 농약이 해당 한약재에 잘못 사용되었기 때문인 것으로 사료되는데, 특히, 기준 미설정 검출 농약 중 택사에서 검출된 isoprothiolane, 백출의 thifluzamide은 건강유해성 급성독성 1등급, 방풍의 chlorpyrifos은 건강유해성 급성독성 2등급 농약 원제로 인체에 위해한 정도가 있기에 더욱 관리에 주의를 기울여야 할 것이다²⁸⁾.

본 연구와 비슷한 연구를 살펴보면, Choi 등은²⁹⁾ 서울지역 유통 한약재 1,565건에서 100종의 잔류농약을 조사한 결과에서, cypermethrin, chlorpyrifos 등 23종의 잔류농약이 검출되었으며, 한약재 품목별 검출된 농약의 종류는 차이가 있었으나, 택사 4개에서 isoprothiolane이 0.15-5.38 mg/kg으로 비교적 높게 검출되었음을 보고하였고, Park 등³⁰⁾이 부산지역 유통 한약재 132건에서 113종 농약을 조사한 결과에서도 택사에서 isoprothiolane이 3.3 mg/kg 검출되어 본 연구의 택사 모든 품목에서 isoprothiolane이 검출된 결과와 일치하였다.

Isoprothiolane은 침투이행성 살균제로, 벼의 이삭마름병이나 도열병, 마늘, 양파의 흑색썩음균핵병과 사과 흰날개 무늬병의 예방에 효능이 있다고 알려져 있으며, 주로 벼 재배시 다량 사용된다³¹⁾. Lee 등은³²⁾ 실제 국내 유통 쌀 63건 중 6건에서 isoprothiolane이 검출되어 8.7%의 검출률을 보고하였다. 국내 전남 순천시 해룡면에서는 벼 조기 재배 후 유휴 기간에 택사 재배하는 이모작 재배가 체계화 되어 있는데³³⁾, 벼 재배시 뿌려진 농약이 잔류하여 이행되었을 가능성이 있는 것으로 보인다. 벼의 후작물로 택사가 주로 재배되는 만큼, 추후 택사에서 벼에 사용되는 농약들에 대한 잔류량 모니터링 및 기준설정 등 관리가 필요해 보인다.

이처럼 해당 품목에 등록되지 않은 농약의 경우, 안전성 관리가 어렵기 때문에 미등록 농약을 사용하지 않도록 생산자 및 농약 판매상에게 사용기준 준수에 대한 교육 및 홍보를 강화하는 한편, 한약재 재배시 병해충 방제를 위해 다양한 농약을 사용할 수 있도록 사용 가능한 농약 품목 수를 확대하고, 이를 관리하기 위한 생약 중 잔류농약 분석법의 항목 확대 또한 수반되어야 한다.

Table 7. Exposure assessment of residual pesticides in herbal medicines

Herbal medicine	pesticides	Average concentration (mg/kg)	Daily intake (g/day)	EDI ₁₎ (mg/kg b.w/day)	ADI ₂₎ (mg/kg b.w/day)	%ADI ₃₎ (Hazard index)
Cnidium Rhizome (천궁)	Tebuconazole	0.29	10	0.000044	0.03	0.1453
	Paclobutrazol	0.27	10	0.000041	0.022	0.1844
	Prometryn	0.11	10	0.000017	0.04	0.0413
	Pyraclostrobin	0.21	10	0.000032	0.03	0.1052
	Propiconazole	0.15	10	0.000023	0.07	0.0322
	Azoxystrobin	0.02	10	0.000003	0.2	0.0015
	Linuron	0.37	10	0.000056	0.0077	0.7220
	Epoxiconazole	0.06	10	0.000009	0.007	0.1288
	Tetraconazole	0.17	10	0.000026	0.004	0.6386
	Metaflumizone	0.19	10	0.000029	0.1	0.0285
Alisma Rhizome (택사)	Chlorfenapyr	0.15	10	0.000023	0.026	0.0867
	Isoprothiolane	3.45	10	0.000518	0.1	0.5184
	Tebuconazole	0.86	10	0.000129	0.03	0.4308
	Azoxystrobin	0.11	10	0.000017	0.2	0.0083
	Iprobenfos	0.34	10	0.000051	0.035	0.1460
Angelica Gigas Root (당귀)	Pyraclostrobin	0.16	10	0.000024	0.03	0.0801
	Linuron	0.16	12	0.000029	0.0077	0.3747
	Procymidone	0.10	12	0.000018	0.1	0.0180
	Tebuconazole	0.09	12	0.000016	0.03	0.0541
	Etofenprox	0.04	12	0.000007	0.03	0.0240
	Dimethoate	0.05	12	0.000009	0.002	0.4508
Metalaxyl	0.05	12	0.000009	0.08	0.0113	

Table 7. (Continued) Exposure assessment of residual pesticides in herbal medicines

Herbal medicine	pesticides	Average concentration (mg/kg)	Daily intake (g/day)	EDI ¹⁾ (mg/kg b.w./day)	ADI ²⁾ (mg/kg b.w./day)	%ADI ³⁾ (Hazard index)
<i>Angelica Dahurica</i> Root (백지)	Pendimethalin	0.09	10	0.000014	0.13	0.0104
	Diphenylamine	0.07	10	0.000011	0.08	0.0131
	Thiobencarb	0.42	10	0.000063	0.009	0.7012
	Linuron	0.03	10	0.000005	0.0077	0.0585
Atractylodes Rhizome White (백출)	Tebuconazole	0.07	12	0.000013	0.03	0.0421
	Azoxystrobin	0.01	12	0.000002	0.2	0.0009
	Thifluzamide	0.03	12	0.000005	0.014	0.0386
Saposhnikovia Root (방풍)	Chlorpyrifos	0.02	10	0.000003	0.01	0.0301
Ostericum Root (강활)	Diphenylamine	0.02	19	0.000006	0.08	0.0071

¹⁾ ADI: acceptable daily intake (mg/kg b.w./day).

²⁾ EDI: estimated daily intake (mg/kg b.w./day).

³⁾ %ADI(hazard index) = (EDI/ADI)×100.

위해도 평가

본 연구 결과 품목별 검출된 농약의 안전성을 알아보기 위해 위해도를 산출하였으며, 위해평가 결과는 Table 7과 같다. 농약의 평균 검출량(mg/kg)에 한약(생약)의 기준미설정 잔류농약 적부관정해설서를 참고하여 각 한약재의 일일 복용량(g/day)을 곱하고 한국인 평균 체중인 66.55 kg을 나누어 일일섭취추정량(EDI)를 구하였다. 일일섭취추정량(EDI)을 일일섭취허용량(ADI)으로 나누어 %ADI (hazard index)를 산출한 결과 0.0009-0.7220% 범위로 나타났다. 식품의약품안전처의 인체적용제품 위해성평가 공통지침서에 따르면 위해지수는 백분율로(%)로 표시할 수 있으며, 100% 미만이면 안전하다고 판단한다.

잔류농약이 검출된 한약재를 섭취하였을 때 위해성을 살펴보면, 천궁에서 검출된 linuron의 %ADI 값이 0.7720%로 가장 높았고, 백지에서 검출된 thiobencarb가 0.7012%, 천궁의 tetraconazole 0.6386%, 택사의 isoprothiolane 0.5184%, 당귀의 dimethoate 0.4506% 순이었으며, 이외는 0.4% 이하로 위해성이 미미하였다. 검출 농약 모두 위해지수 값이 1% 미만으로 위해도는 안전한 수준으로 판단되었으나, 위해지수가 비교적 높게 나온 품목별 농약 중 linuron, thiobencarb, tetraconazole, dimethoate는 ADI값이 0.002-0.009 mg/kg b.w./day로 낮아 %ADI 값이 높은 것으로 보이지만, 택사의 isoprothiolane의 경우 ADI 값이 0.1 mg/kg b.w./day로 높은 편임에도 일일섭취추정량이 0.0005 mg/kg b.w./day이 높아 위해지수가 높은 편으로 나타났다. 이에 지속적인 모니터링과 기준규격 설정 검토 등 관리가 필요할 것으로 판단된다.

전처리법에 따른 잔류농약 정성 분석 결과 비교

한약재 잔류농약 검사는 대한민국의약품시험법에 따라 수행하게 되어있는데, 이 시험법은 일부 농약만 분석 가능할 뿐 아니라 분석 효율이 매우 낮기 때문에 본 연구에서는 광범위한 농약의 신속 분석을 위해 식품의 잔류농약 분석시 사용하는 QuEChERS법을 적용하여 분석하였다. 그러나 한약재의 경우, 건조물로서 고형분 함량이 높고 다양한 성분을 함유하여 간섭 물질로 작용할 가능성이 있기³⁴⁾에, 추가 확인을 위해 대한민국의약품시험법 전처리 후 GC-MS/MS, LC-MS/MS 정성분석 결과와 비교하여 QuEChERS법의 적용 가능성을 확인하였다.

QuEChERS법 전처리(Fig. 1)와 대한약전 다성분 분석법의 전처리(Fig. 2) 후 정성분석을 비교한 결과, 대한약전 다성분 시험법의 정성분석에서 검출된 농약들 모두 QuEChERS법에서도 검출되는 것을 확인하였다. 정성분석 결과를 통해 한약재의 잔류농약 분석시 QuEChERS법 적용 가능성을 확인할 수 있었으나, 추후 정확한 비교 확인을 위해 대한약전 다성분 분석법의 전처리 후 GC-NPD, GC-ECD 등을 이용한 정량 분석 결과와 비교 연구, 한약재 품목별 간섭 물질 연구로 인한 선택성을 높이기 위한 추가연구가 필요할 것이다.

국문요약

본 연구에서는 인천광역시에서 유통 중인 한약재의 안전성을 확인하기 위해 24품목의 50건을 대상으로 345종의 잔류농약을 분석하였다. 잔류농약은 미량으로도 인체의 건강에 해를 가할 수 있는 유해 물질로 주의가 필요하다. 기준 규격의 다양한 잔류농약 확인을 위해, QuEChERS

법으로 전처리후 분석한 결과, 7품목 24건(48%)의 한약재에서 총 22종의 잔류농약이 검출되었으며, 농약이 검출된 한약재는 천궁, 택사, 당귀, 백지 순으로 많았다. 검출 농약 중 2건을 제외하고는 모두 기준이 설정되어 있지 않은 농약이었으나, 위해 평가 결과 안전한 수준으로 확인되었다. 또한, 동일 품목에서 다빈도로 검출되는 농약을 확인하여, 해당 품목의 지속적인 잔류농약 모니터링의 필요성을 시사하였으며, 대한약전의 전처리법에 따른 비교분석에서도 동일한 농약이 검출되어, QuEChERS법을 이용한 생약의 잔류농약 분석 가능성을 제시하였다. 결과적으로, 소비자 안전을 위해서 기준규격 잔류농약 항목 외에도, 생약에 대한 지속적인 잔류농약 모니터링과 신뢰성 높은 고효율 분석법 개발 연구가 계속 필요할 것이다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Min-Jeong Kang	https://orcid.org/0000-0002-9231-2006
Sung-Hee Kwon	https://orcid.org/0000-0001-8394-4098
Sun-Hoi Kim	https://orcid.org/0000-0002-5817-0825
Mi-Sook Yeom	https://orcid.org/0000-0001-9771-2992
Byung-Kyu Park	https://orcid.org/0000-0002-1010-3244
Hee-Jeong Lee	https://orcid.org/0009-0001-3787-7768
Ji-Hyeung Kim	https://orcid.org/0000-0002-5954-7575
Kwang-Sig Joo	https://orcid.org/0000-0002-6038-0282
Myung-Je Heo	https://orcid.org/0000-0003-3801-2798
Mun-Ju Kwon	https://orcid.org/0000-0001-9556-9950

References

- Son, C.G., Progress of functional food market in Korea and strategy of Korean medicine. *J. Korean Med.*, **35**, 68-74 (2014).
- Rodríguez-Yoldi, M.J., Anti-inflammatory and antioxidant properties of plant extracts. *Antioxidants*, **10**, 1-4 (2021).
- Kowalska, G., Pesticide residues in some Polish herbs. *Agriculture*, **10**, 1-17 (2020).
- Kim, J.H., Lee, S.K., Park, C.G., Jang, S.A., Shin, J.H., Monitoring pesticide and heavy metal residue in 10 kinds of agro-forest products in 2020. *J. Food Hyg. Saf.*, **36**, 154-162 (2021).
- Kim, T.H., Jang, S., Lee, A.R., Lee, A.Y., Choi, G., Kim, H.K., The analysis of residual pesticides and sulfur dioxide in commercial medicinal plants. *Kor. J. Herbology*, **27**, 43-48 (2012).
- Zhang, W., Huai, Y., Miao, Z., Qian, A., Wang, Y., Systems pharmacology for investigation of the mechanisms of action of traditional Chinese medicine in drug discovery. *Front Pharmacol.*, **10**, 1-22 (2019).
- Shaban, N.S., Abdou, K.A., Hassan, N.E.Y., Impact of toxic heavy metals and pesticide residues in herbal products. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, **5**, 102-106 (2016).
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2012. The Korean pharmacopoeia, 10th ed, Seoul, Korea, pp. 1660-1673.
- Lee, J.H., Shin, K.S., Jeon, Y.H., Kim, H.Y., Hwang, J.I., Lee, B.H., Kang, I.H., Kang, S.J., Kim, T.H., Kim, J.E., Suggestion for establishment of temporary MRLs and safe use guideline of the organophosphorus insecticides in Jinpi. *Korean J. Environ. Agric.*, **29**, 66-71 (2010).
- Seo, G.E., Kim, A.Y., Pyo, B.S., Lee, K.I., Analysis of pesticides in herbal medicine by QuEChERS and GC-MS/MS. *Kor. J. Pharmacogn.*, **51**, 207-216 (2020).
- Lee, S.H., Kim, H.S., Kim, Y.M., Kim, W.S., Won, Y.J., Chae, G.Y., Kim, O.H., Park, H.J., Jeong, S.W., Monitoring of pesticide residues in herbal medicines. *J. Environ. Sci. Int.*, **15**, 811-817 (2006).
- Park, M.K., Kim J.H., Multi-analysis of the organochlorine pesticides in Ginseng at Gyeongbuk, Korea. *J Environ Sci Int.* **14**, 193-199 (2005).
- Kim, N.Y., Kim, Y.S., Kim, M.G., Jung, H.R., Kim Y.S., Kim, H.T., Lee S.W., Chae, K.S., Yoon, M.H., Survey of multi residual pesticides in materials of Korean traditional herbal tea. *Korean J. Pestic. Sci.*, **16**, 28-34 (2012).
- National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, 2016. Guidelines on standard procedures for preparing analysis method, Cheongju, Korea, pp. 10-11.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Common guidelines for risk assessment of human application products, Cheongju, Korea. pp. 32-46.
- Korean Statistical Information Service (KOSIS), (2023, December 23). Korean statistical information service. Retrieved from http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=350&tblId=DT_35007_N132
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Explanation on the determination of residual pesticides not established criteria for medicinal herb, Cheongju, Korea, pp. 8-29.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2023, December 23). Pesticide residue database. Retrieved from <https://residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/info>
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2023. Manual of analytical method for pesticide residues in food, 6th ed, Cheongju, Korea, pp. 218-222.
- Wang, Y., Gou, Y., Zhang, L., Li, C., Wang, Z., Liu, Y., Geng, Z., Shen, M., Sun, L., Wei, F., Zhou, J., Gu, L., Jin, H., Ma, S., Levels and Health Risk of Pesticide Residues in Chinese Herbal Medicines. *Front. Pharmacol.*, **12**, 1-11 (2022).
- Yang, S.H., Shin, Y., Choi, H., Simultaneous analytical method for 296 pesticide multiresidues in root and rhizome based herbal medicines with GC-MS/MS. *Plos one*, **18**, 1-23 (2023).
- Jeong, D.K., Jeong, W.M., Goo, Y.M., Kil, Y.S., Sin, S.M., Kim, S.G., Kim, D.H., Kwon, Y.S., Kim, J.H., Lee, D.H., Lee, D.Y., Study on residual characteristics of mandiprop-

- mid and Metalaxyl-M in *cnidium officinale* makino. *Korean J. Pestic. sci.*, **24**, 172-179 (2020).
23. Lee, H.H., Seo, J.M., Oh, M.S., Gang, I.S., Park, J.J., Seo, K.W., Ha, D.R., Kim, E.S., A survey on harmful materials of commercial medical herb in gwangju area. *J. Food Hyg. Saf.*, **25**, 83-90 (2010).
 24. Kim, K.S., Kim, S.G., Lim, J.Y., Kim, B.S., A study on the pesticide residues monitoring of medicinal herbs which has marketed in the Daejeon. *J. Haewha Med.*, **22**, 129-143 (2013).
 25. Choi, G.H., Lee, D.Y., Ryu, S.H., Noh, J.H., Park, B.J., Moon, B.C., Kim, J.H., Investigation of the bioconcentration factor of endosulfan for rice from soil. *Korean J. Pestic. sci.*, **22**, 25-28 (2018).
 26. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2023. November 3). Safety information and drug disposal. Retrived from <https://nedrug.mfds.go.kr/pbp/CCBAI01>
 27. National Institute for Korean Medicine Development (NIKOM), 2022. Report on consumption of Korean medicine in 2021, Seoul, Korea, pp. 239-250.
 28. Rural Development Administration (RDA), 2023. Indication standards on Pesticides, technical concentrates and control equipment [Attachment] Classification of acute toxicity for health and environmental harmfulness of technical concentrates, Jeonju, Korea.
 29. Choi, Y.H., Park, S.K., Kim, O.H., Seoung, H.J., Han, S.H., Lee, Y.J., Jeong, H.J., Kim, Y.H., Jo, H.B., Yu, I.S., Han, K.Y., Chae, Y.Z., Pesticide residues monitoring of medicinal herbs in Seoul. *Korean J. Pestic. Sci.*, **15**, 335-349 (2011).
 30. Park, J.Y., Cha, K.S., Kwon, H.D., Youn, J.B., Jung, J.H., Park, J.H., Kang, J.M., Monitoring of pesticide residues in commercial medicinal herbs in Busan area. *The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health and Environment*, **20**, 41-54 (2011).
 31. Kim, M.R., Na, M.A., Jung, W.Y., Kim, C.S., Sun, N.K., Seo, E.C., Lee, E.M., Park, Y.G., Byun, J.A., Eom, J.H., Jung, R.S., Lee, J.H., Monitoring of pesticide residues in special products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **12**, 323-334 (2008).
 32. Lee, Y.J., Park, M.K., Kim, K.Y., Park, E.M., Kang, H.G., Lim, J.H., Cho, W.H., Kim, Y.H., Lee, S.Y., Yong, K.C., Yoon, M.H., Monitoring and safety assessment of pesticide residues and sulfur dioxide on functional rice products. *J. Food Hyg. Saf.*, **32**, 493-499 (2017).
 33. Kwon, B.S., Hyan, K.H., Shin, J.S., Shin, D.Y., Selection of early maturing rice varieties suitable for early cropping before *Alisma plantago*. *Korean J. Plant Res.*, **15**, 123-127 (2002).
 34. Casado, N., Morante-Zarcelero, S., Sierra, I., Application of the QuEChERS strategy as a useful sample preparation tool for the multiresidue determination of pyrrolizidine alkaloids in food and feed samples: a critical overview. *Appl. Sci.*, **12**, 1-19 (2022).