

시중 유통 식약공용 농산물 중 이산화황 실태 조사 및 관리 방안에 대한 연구

안전성검사팀

이현경 · 정지현 · 김성단 · 김희선 · 이집호 · 유인실 · 정 권

A Study of the Sulfur Dioxide Concentrations in Herbal Medicines Used for Food in the Korean Market

Safety Inspection Team

**Hyun-kyung Lee, Ji-hun Jung, Sung-dan Kim,
Hee-sun Kim, Jib-ho Lee, In-sil Yu and Kweon Jung**

Abstract

The use of natural products, such as the herbs that have long been used in Korea to treat diseases and maintain health as medicines, is now beginning to attract attention in many fields of research. The use of medicinal herbs in food is also on the rise. However unlike other herbs used for medicinal purposes that are regulated by the Korean Pharmacopoeia, HMFD is regulated as a food, which means that control of its quality is relatively limited. In this research, analysis of sulfur dioxides was used as a measure of quality control and development of a safety measure for HMFD. A total of 603 samples covering 67 items were tested for sulfur dioxide. 36.2%(218 tests covering 57 items) contained sulfur dioxide, with 11.9%(26 tests covering 11 items) in the range between 10 and 30 mg/kg and 6.0%(13 tests covering 6 items) higher than 30 mg/kg. Domestic and imported *Fructus Lycii* both contained high residual levels of sulfur dioxide(above 4,200 mg/kg). 3.6% of imported HMFD failed this quality control measure, which is significantly higher than the 1.5% observed for domestic HMFDs. Further monitoring and research is recommended to address concerns about using food-based safety standards for regulating substances like HMFD rather than using the standards applied to other herbs that have medicinal value.

Key words : HMFD, sulfur dioxide

서론

현대 과학기술의 발달로 인간의 평균수명이 길어지면서 건강에 대한 관심이 높아지고 있다. 우리나라뿐만 아니라 세계적으로도 건강 유지를 위해 부작용이 큰 화학제품보다 천연물 생약 및 한약재 사용에 대한 관심과 수요가 늘어나고 있다. 최근 한약재 소비패턴은 탕제 또는 환과 같은 전통적인 한약 이외에도 추출가공식품, 기능성식품, 다(茶)류식품 및 음료류 등 식품의 원료로도 광범위하게 사용되면서 빠르게 변화하고 있다(1). 식품원료로 사용 가능한 한약재 품목이 늘어남에 따라 한약재의 식품 원료 사용이 증가하는 추세를 보이고 있다.

시중에 유통되는 한약재는 그 유통 과정과 용도에 따라 의약품용 한약재와 식품 원료로 사용 가능한 식약공용한약재(Herbal Medicine Used for Food and Drug 이하 HMFd)로 구분할 수 있다. 『HMFd』란 『대한민국약전(이하 KP)』과 『대한민국약전의한약(생약)규격집(이하 KHP)』 등에 수재되어 있는 한약재 중 식품으로도 사용이 가능한 116개 품목(식품공전 별표 1. “식품에 사용할 수 있는 원료” 및 별표 2. “제한적 사용원료”의 목록)의 한약재를 지칭하는 것이다. 이 116개 품목은 식품 용도로 쓰일 때와 의약품으로 쓰일 때 각각 다른 법체계가 적용된다. HMFd는 농산물로서 식품위생법을 따르며 의약품용 한약재는 약사법이 적용된다. 즉 동일한 품목이라도 사용 목적에 따라 관련 법령이 달라 각기 다른 품질 규격, 유해물질 관리 기준, 수입 검사 기준 등의 품질 및 안전 관리체계가 적용되고 있어 한약재 공급자들 뿐 아니라 수요자인 소비자의 혼란을 가중시키고 있다. 또한 엄격한 약사법의 적용을 받는 한약재와 비교하여 농산물로 분리·관리되는 HMFd가 의약품용으로 둔갑되어 유통되는 사례가 발생하고 있어 한약재 전반의 안전에 대한 소비자의 불신과 우려를 높이는 결과를 초래하고 있다(2).

HMFd의 수요와 소비는 증가되고 있으나 재배를 통한 자체 수급 조절에는 한계가 있어 중국 등 여러 나라에서 생산되는 HMFd의 수입이 증가하고 있는 추세이다. 우리나라는 세계 5위의 식품

수입국으로 총 섭취량의 50% 이상을 수입품에 의존하고 있으며 2005년 대비 2007년에 전체 수입 식품 양이 약 2배 증가하였고, 2015년에는 2007년 대비 또 2배 이상 증가할 것으로 예측되고 있다(3). 따라서 수입 HMFd에 대한 품질관리뿐만 아니라 중금속, 이산화황 등 유해물질에 대한 안전성 확보가 요구되어지고 있다(4).

2004년 국정감사에서 HMFd의 일관성 있는 품질관리 방안이 필요하다는 문제 제기에 따라 식품의약품안전처(이하 MFDS)에서는 합리적인 관리 방안을 마련하고자 정책연구사업 등을 추진하여 2007년 10월 『식약공용 한약재 관리 방안』을 마련하였다. 식품으로 수입하여 국산 한약재로 전용할 우려가 있는 119개 품목을 집중관리대상 품목으로 선정하여 안전성과 품질확보를 위하여 품질 규격 및 검사항목을 강화된 수준으로 일치시키고, 무작위 검사빈도를 높여 품질관리를 강화해 나가기로 결정한 것이다(5).

이산화황은 기체 상태를 아황산가스라고도 하며 무색으로 자극성 있는 냄새를 가지고 있고, 그 수용액은 아황산을 포함하고 있다. 환원성을 가지고 있어 수분이 있으면 아황산으로서 각종 색소를 표백하기 때문에 섬유, 표백 또는 환원제, 발효를 방해하는 저장용제로도 사용되고 있으나, 독이 있어 공기 속의 함유율이 0.003%(30 ppm) 이상이면 식물이 말라 죽고, 0.012%(120 ppm) 이상이면 인체에도 해롭다고 한다. 최근 들어 식품에 함유된 이산화황에 일부 사람들에게 과민반응이 나타나고 있으며, 특히 천식환자들의 경우 이산화황에 상당히 민감한 반응을 보인다고 한다. FDA 조사에 따르면 이러한 증상은 사망을 비롯해 기관지 수축, 두통, 복통, 구토, 현기증, 발진 등의 증상이 보고되고 있다. 이러한 이유로 소비자들의 식생활 즉 식품이나 생약 등에 함유된 이산화황 함량에 관한 관심이 더 커지는 실정이다(6).

식품에서의 아황산염류를 사용하는 목적과 동일하게 HMFd에서도 갈변으로 상품가치의 저하를 막고 선명한 색깔을 유지시키기 위해 아황산염류를 사용하는 것으로 알려졌다(7).

대부분의 HMFd들은 농가에서 재배되어 대량으로 건조, 가공되어 시중에 유통되는데 건조는

재래적으로 일광건조를 가장 많이 이용하지만 날씨 변화에 영향을 많이 받는 단점이 있어 효과적인 방법이라 할 수 없다. 이런 이유로 일부 농가에서는 실내에서 연탄을 이용하여 건조 하거나, 열풍을 이용하여 건조하기도 한다. 특히 수입된 HMF의 80~90%를 차지하는 중국산은 현지의 고온 다습한 기후로 인해 훈증 처리가 이루어지고 있는 실정이다. 연탄훈증 및 유황훈증에 의해 가공된 한약재에서 표백제 성분인 아황산염이 검출되어 문제시되고 있다.

식약처(식품의약품안전처 이하 MFDS)에서는 HMF의 경우 첨가물공전의 무수아황산(이산화황으로) 규격인 0.030 g/kg 미만을 적용하여 규제하고 있으며, HMF 중 과실류(건조한 것에 한함)는 『대한민국약전』과 『대한민국약전의한약(생약)규격집』에 기준을 따라 품목별로 반영하여 관리하고 있다(8).

현재까지 아황산염류의 측정법으로는 여러 가지 방법이 보고되고 있으며, 식품이나 음료 중의 아황산염을 측정하는데 differential pulsed polarographic method, optimized Monier-Williams method, flow injection analysis method, ion exclusion chromatography Method 등을 사용되고 있다(9, 10). HMF는 식품공전의 일반시험법 중 아황산, 차아황산 및 그 염류의 정량시험법인 모니터-윌리엄스변법에 준하여 실시하게 되어있다(11).

본 연구에서는 서울시 유통 HMF 중 사용빈도가 높은 품목을 대상으로 이산화황 함량을 조사하여 오염도 파악을 통해 유해물질 안전관리 방향을 설정을 위한 기본 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용된 검체는 2013~2015년까지 서울시내 유통 및 판매되는 국산 및 수입산 식약공용농산물(HMF)로 갈근(葛根) 등 66품목 599건(국산 408건, 수입 191건)을 대상으로 분쇄 후 밀봉, 냉동 보관하며 실험에 사용하였다.

2. 시약 및 장치

실험에 사용한 hydrogen peroxide, ethanol, hydrochloric acid, 0.01N sodium sulfite anhydrous(Chemical Service Co.)는 특급 시약을 사용했으며, 증류수는 초순수 제조장치(Millipore Co.)를 통과한 초순수를 사용했다. 기구 및 초자는 식품공전의 모니터 윌리엄스변법 장치에 따라 제작하였다.

3. 시험방법

대한민국약전 일반시험법 생약시험법 순도시험 중 이산화황 시험법에 따라 아래와 같이 시험한다(12). 증류플라스크에 물 400 mL를 넣는다. 분액 깔때기의 코크를 잠그고 4 mol/L 염산 90 mL를 넣는다. 가스주입관으로 질소가스를 0.21 L/분의 속도로 통과시키고 냉각기에 냉수를 통과시킨다. 수기에는 3% 과산화수소액 30 mL를 넣는다. 15분이 지난 다음 분액깔때기를 떼어낸다. 검체 가루 50g과 물·에탄올혼합액(95:5) 100 mL를 혼합하여 증류플라스크 내로 넣는다. 다시 분액깔때기를 달고 코크를 열어 미리 넣어 놓은 4 M 염산을 증류플라스크 내로 흘려 넣은 다음 마지막 2~3 mL를 남기고 코크를 잠그고 가열한다. 증류플라스크 안의 혼합액이 끓기 시작하여 1시간 45분이 지나면, 수기를 떼어낸 다음 가스유도관의 끝을 소량의 3% 과산화수소액으로 씻어 수기에 합한 다음 마이크로뷰렛을 써서 0.01 M 수산화나트륨액으로 적정한다. 적정의 종말점은 20초 이상 지속되는 황색이 나타날 때로 한다(V_1 mL). 같은 방법으로 공시험을 수행한다(V_2 mL)(그림 1).

$$\text{이산화황(mg/kg)} = \frac{320 \times (V_1 - V_2) \times f}{S}$$

- 0.01 M 수산화나트륨액 1 mL = 320 μ g SO₂
- V_1 : 0.01 M 수산화나트륨액의 소비량(mL)
- V_2 : 공시험시 0.01 M 수산화나트륨액의 소비량(mL)
- f: 0.01 M 수산화나트륨액의 역가
- S: 검체의 취한 양(g)

Distilled water 400 mL
 |
 N₂ gas(0.21 L/min)
 |
 15 min
 Sample 50g+5% EtOH 100 mL+4N HCl 90 mL
 |
 Heating(1.45 h)
 3% H₂O₂ 30 mL
 (M.R. 2 drops, 0.01N NaOH 3 drops)
 |
 Titrate with 0.01N NaOH

Fig. 1. Analytical method of sulfur dioxide residues.

4. 검량선 작성

Sodium sulfite anhydrous를 이산화황으로서 농도가 10, 30, 50, 100, 200 mg/kg이 되도록 용시 조제해서 검량선을 작성하였다(13).

5. 회수율 시험

아황산나트륨 표준액 20 mL을 균질화한 이산화황이 검출되지 않은 결명자 50 g에 가한 후 모니어-윌리암스변법에 따라 시험한 후 0.01 N Sodium hydroxide로 적정하였다.

결과 및 고찰

1. 검량선 작성 및 회수율 시험

모니어-윌리암스변법에 따라 실험한 결과 검량

선은 그림 2와 같으며 $R^2=0.9996$ 으로 직선성을 보였다. 또한 결명자, 산수유, 하수오의 이산화황의 회수율을 검토한 결과는 표 1과 같으며, 모든 시험에서 97% 이상의 회수율을 나타냈으며, CV (% , Coefficient of Variability) 값은 모든 검체에서 5% 미만의 값을 나타내었다.

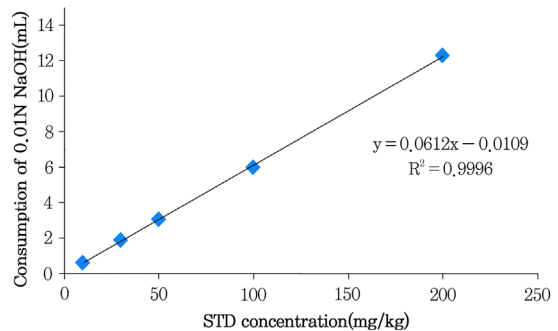


Fig. 2. The calibration curve of sulfur dioxide standard solution.

2. 식약공용한약재 중의 품목별 이산화황 함량 분석

갈근(葛根) 등 HMFD 67품목 603건에 대하여 이산화황 함량을 분석한 결과는 표 2와 같다. 67 품목 중 결명자, 단삼, 복신, 비파엽, 사인, 생지황, 유백피, 자근, 측백엽 및 팔각회향 10 품목에서는 이산화황이 전혀 검출되지 않았지만, 각 품목별 시험 건수가 5건 미만으로 충분한 이산화황 오염도 조사를 위해서는 시험 확대가 필요하다.

Table 1. Recovery rate of sulfur dioxide in HMFD

Samples	Spiked(mg/kg) 30.0			50.0			100.0		
	Found ¹⁾ (mg/kg)	Recovery ¹⁾ (%)	CV ²⁾ (%)	Found ¹⁾ (mg/kg)	Recovery ¹⁾ (%)	CV ²⁾ (%)	Found ¹⁾ (mg/kg)	Recovery ¹⁾ (%)	CV ²⁾ (%)
<i>Cassiae Semen</i> (결명자)	28.8 ± 0.5	96.1 ± 1.8	1.9	51.3 ± 0.8	102.6 ± 1.6	1.6	98.7 ± 1.4	98.7 ± 1.4	1.4
<i>Corni Fructus</i> (산수유)	28.3 ± 0.8	94.4 ± 2.6	2.8	50.4 ± 0.9	100.8 ± 1.8	1.8	100.2 ± 0.8	100.2 ± 0.8	0.8
<i>Polygoni Multiflori Radix</i> (하수오)	28.7 ± 1.2	95.7 ± 4.1	4.3	49.6 ± 0.5	99.3 ± 1.0	1.0	101.4 ± 1.5	101.4 ± 1.5	1.5

1) Average ± SD

2) Coefficient of Variability

Table 2. Distribution of sulfur dioxide contents in HMFD

Scientific name	Korean name	No. of sample	Detection rate(%)	Mean* (mg/kg)	Max* (mg/kg)	Min* (mg/kg)	Average content of sulfur dioxide(mg/kg)		
							Domestic	Imported	Total
	Total	603	-	31.4	5081.4	0.7	9.2	77.9	31.3
<i>Lycii Fructus</i>	구기자	34	55.9%	549.4	5081.4	0.7	13.9	1010.5	307.0
<i>Liriopis Tuber</i>	백문동	11	63.6%	370.4	2569.0	1.3	1.9	1287.9	235.7
<i>Dioscoreae Rhizoma</i>	산약	14	71.4%	285.0	895.0	7.1	236.9	3.6	203.5
<i>Achyranthis Radix</i>	우슬	12	41.7%	169.5	836.5	1.1	1.9	213.8	72.6
<i>Zingiberis Rhizoma</i>	건강	15	53.3%	136.0	800.0	1.3	1.0	418.8	70.6
<i>Gastrodiae Rhizoma</i>	천마	7	42.9%	108.6	294.8	2.0	0.5	107.9	46.5
<i>Paeoniae Radix</i>	작약	18	72.2%	16.4	29.0	1.8	16.5	6.0	11.8
<i>Rubi Fructus</i>	복분자	10	30.0%	10.7	25.5	2.4	4.9	-	4.9
<i>Adenophorae Radix</i>	사삼	3	33.3%	9.8	9.8	9.8	4.5	-	4.5
<i>Eucommiae Cortex</i>	두충	9	44.4%	6.7	13.2	4.1	3.4	-	3.4
<i>Agastachis Herba</i>	곽향	4	75.0%	6.5	12.0	2.1	3.3	-	3.3
<i>Cinnamon Bark</i>	계피	22	13.6%	6.0	12.5	2.4	-	3.2	3.2
<i>Acanthopanax Root Bark</i>	오가피	13	7.7%	4.7	4.7	4.7	-	3.1	3.1
<i>Polygoni Multiflori Radix</i>	하수오	10	10.0%	4.7	4.7	4.7	-	3.0	3.0
<i>Cnidii Rhizoma</i>	천궁	20	25.0%	4.6	8.4	1.4	2.6	-	2.3
<i>Perillae Herba</i>	차소엽	8	50.0%	4.5	12.3	1.8	2.2	-	2.2
<i>Araliae Continentalis Radix</i>	독활	1	100.0%	4.5	4.5	4.5	2.1	-	2.1
<i>Astragali Radix</i>	황기	36	36.1%	4.4	13.6	0.9	2.0	-	2.0
<i>Menthae Herba</i>	박하	7	85.7%	4.0	7.6	1.3	2.0	-	2.0
<i>Atractylodis Rhizoma Alba</i>	백출	12	33.3%	3.6	7.6	1.1	1.9	-	1.9
<i>Platycodi Radix</i>	길경	20	40.0%	3.6	5.1	1.3	1.7	-	1.7
<i>Puerariae Radix</i>	갈근	29	27.6%	3.5	12.4	1.1	1.7	-	1.7
<i>Atractylodis Rhizoma</i>	창출	5	40.0%	3.3	3.9	2.6	-	1.6	1.6
<i>Asparagi Tuber</i>	천문동	3	33.3%	3.3	3.3	3.3	1.6		1.6
<i>Actinidiae Fructus</i>	목천료	3	66.7%	3.1	4.0	2.3	1.1	3.1	1.6
<i>Cervi Cornu</i>	녹각	3	100.0%	3.1	4.8	0.8	-	1.4	1.4
<i>Leonuri Herba</i>	익모초	14	57.1%	3.0	8.4	1.5	-	2.2	1.3
<i>Chrysanthemi Indici Flos</i>	감국	4	75.0%	3.0	3.6	2.4	1.8	0.8	1.2
<i>Glycyrrhizae Radix et Rhizoma</i>	감초	36	25.0%	2.9	6.8	1.0	0.2	1.6	1.2
<i>Angelicae Gigantis Radix</i>	당귀	25	40.0%	2.9	7.8	0.8	0.4	2.1	1.2
<i>Corni Fructus</i>	산수유	21	19.0%	2.8	3.5	1.9	1.4	0.2	1.1
<i>Chrysanthemi Zawadskii Herba</i>	구절초	8	25.0%	2.5	4.2	0.8	1.1	-	1.1
<i>Artemisiae Capillaris Herba</i>	인진호	8	25.0%	2.5	2.9	2.0	1.1	0.8	1.0

Table 2. (Continued)

Scientific name	Korean name	No. of sample	Detection rate(%)	Mean* (mg/kg)	Max* (mg/kg)	Min* (mg/kg)	Average content of sulfur dioxide(mg/kg)		
							Domestic	Imported	Total
<i>Hoelen</i>	복령	18	5.6%	2.4	2.4	2.4	1.0	-	1.0
<i>Citri Unshii Pericarpium</i>	진피	7	28.6%	2.4	3.5	1.2	1.2	0.4	1.0
<i>Schisandrae Fructus</i>	오미자	16	25.0%	2.3	3.4	1.2	-	1.0	1.0
<i>Houttuyniae Herba</i>	어성초	12	41.7%	2.3	3.8	1.0	-	0.8	0.8
<i>Gardeniae Fructus</i>	치자	9	22.2%	2.3	3.6	0.9	1.1	0.4	0.7
<i>Nelumbinis Semen</i>	연자육	5	40.0%	2.3	2.5	2.0	-	0.7	0.7
<i>Lonicerae Flos</i>	금은화	2	50.0%	2.1	2.1	2.1	0.9	-	0.6
<i>Acori Gramineri Rhizoma</i>	석창포	6	50.0%	2.1	4.6	0.8	0.6	-	0.6
<i>Ginkgo Folium</i>	은행엽	1	100.0%	2.0	2.0	2.0	0.7	-	0.6
<i>Remotiflori Radix</i>	제니	1	100.0%	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0
<i>Visci Herba</i>	곡기생	7	14.3%	1.9	1.9	1.9	-	1.8	0.5
<i>Taraxaci Herba</i>	포공영	3	33.3%	1.9	1.9	1.9	0.4	0.9	0.5
<i>Cnidi Fructus</i>	사상자	1	100.0%	1.9	1.9	1.9	-	0.9	0.5
<i>Mori Ramulus</i>	상지	7	57.1%	1.8	2.4	1.3	-	0.4	0.4
<i>Cinnamomi Ramulus</i>	계지	4	25.0%	1.7	1.7	1.7	-	0.4	0.4
<i>Lonicerae Folium</i>	인동	1	100.0%	1.6	1.6	1.6	0.4	-	0.4
<i>Scutellariae Radix</i>	황금	1	100.0%	1.6	1.6	1.6	-	0.3	0.3
<i>Kalopanax Cortex</i>	해동피	8	12.5%	1.1	1.1	1.1	0.3	-	0.3
<i>Mori Cortex Radicis</i>	상백피	4	25.0%	1.1	1.1	1.1	0.3	-	0.3
<i>Rehmanniae Radix Preparata</i>	숙지황	3	33.3%	1.0	1.0	1.0	0.3	-	0.3
<i>Crataegi Fructus</i>	산사	15	13.3%	0.9	1.0	0.8	-	1.1	0.1
<i>Zizyphi Semen</i>	산조인	3	33.3%	0.8	0.8	0.8	-	0.2	0.2
<i>Cinnamomi Cortex Spissus</i>	육계	2	50.0%	0.8	0.8	0.8	-	0.8	0.8
<i>Cassiae Semen</i>	결명자	5	-	-	-	-	-	-	-
<i>Salviae Miltiorrhizae Radix</i>	단삼	1	-	-	-	-	-	-	-
<i>Hoelen Cum Radix</i>	복신	2	-	-	-	-	-	-	-
<i>Eriobotryae Folium</i>	비파엽	1	-	-	-	-	-	-	-
<i>Amomi Fructus</i>	사인	1	-	-	-	-	-	-	-
<i>Rehmanniae Radix Crudus</i>	생지황	1	-	-	-	-	-	-	-
<i>Ulmi Cortex</i>	유백피	3	-	-	-	-	-	-	-
<i>Lithospermi Radix</i>	자근	1	-	-	-	-	-	-	-
<i>Thujae Orientalis Folium</i>	측백엽	1	-	-	-	-	-	-	-
<i>Anisi Stellati Fructus</i>	팔각회향	2	-	-	-	-	-	-	-

* excepted not detection value of sulfite contents

전체 시험 검체 중 이산화황이 검출된 품목은 감초등 56건(85.1%), 검출 건수는 214건(36.2%)이며 10 mg/kg 초과 30 mg/kg미만이 갈근 등 11 품목 26건(11.9%), 30 mg/kg 이상이 건강 등 6 품목 13건(6.0%)으로 나타났다(표 3).

이 중 산약, 구기자, 건강, 맥문동, 우슬, 천마 6 품목(10.5%)에서 30 mg/kg 이상, 평균 100 mg/kg 이상의 이산화황이 검출되었다. 각각의 품목 중 산약 71.4%, 구기자 55.9%, 건강 53.3%, 맥문동 63.6%, 우슬 41.7%, 천마 42.9%의 순으로 높은 검출률을 보였다(표 2). 구기자, 맥문동, 산약, 우슬, 건강 및 천마의 이산화황 검출량 평균 값(mg/kg)은 549.4, 370.4, 285.0, 169.5, 136.0, 108.6의 순으로 높게 나타났으며, 100이상의 높은

수치를 보였다. 이 중 구기자, 산약, 건강의 최대 값(mg/kg)은 5081.4, 895.0, 800.0으로 기준 30 mg/kg보다 25배 이상의 높은 검출량을 보였다(그림 3, 4).

이산화황 검출량이 10 mg/kg 이상 30 mg/kg 미만 사이의 이산화황 검출량 분포를 보면 구기자, 복분자, 산약, 작약, 천마가 다른 품목에 비해 상대적으로 높은 검출량을 보였다. 작약과 복분자의 경우 30 mg/kg을 넘는 과량의 이산화황의 검출이 확인되는지 않았으나 작약(芍藥)의 경우 시험에 사용된 검체 18건 중 이산화황 검출률이 72.2%, 이산화황 평균 검출량 16.4 mg/kg을 나타냈으며, 최대값은 29.0 mg/kg으로 나타났다(그림 5).

Table 3. Summary of sulfur dioxide residues in HMFd by detection ranges

Scientific name	Korean name	No. of sample	Less than 10 mg/kg Case(N)	10~30 mg/kg		More than 30 mg/kg	
				Case (No)	Frequency (%)	Case (N)	Frequency (%)
<i>Dioscoreae Rhizoma</i>	산약	14	5	4	28.6	5	35.7
<i>Lycii Fructus</i>	구기자	34	25	6	17.6	3	8.8
<i>Zingiberis Rhizoma</i>	건강	15	13	-	-	2	13.3
<i>Liriopsis Tuber</i>	맥문동	11	10	-	-	1	9.1
<i>Achyranthis Radix</i>	우슬	12	11	-	-	1	8.3
<i>Gastrodiae Rhizoma</i>	천마	7	5	1	14.3	1	14.3
<i>Puerariae Radix</i>	갈근	29	28	1	3.4	-	-
<i>Cinnamon Bark</i>	계피	22	21	1	4.5	-	-
<i>Agastachis Herba</i>	곽향	4	3	1	25	-	-
<i>Eucommiae Cortex</i>	두충	9	8	1	11.1	-	-
<i>Rubi Fructus</i>	복분자	10	9	1	10	-	-
<i>Perillae Herba</i>	자소엽	8	7	1	12.5	-	-
<i>Paeoniae Radix</i>	작약	18	10	8	44.4	-	-
<i>Astragali Radix</i>	황기	36	35	1	2.8	-	-

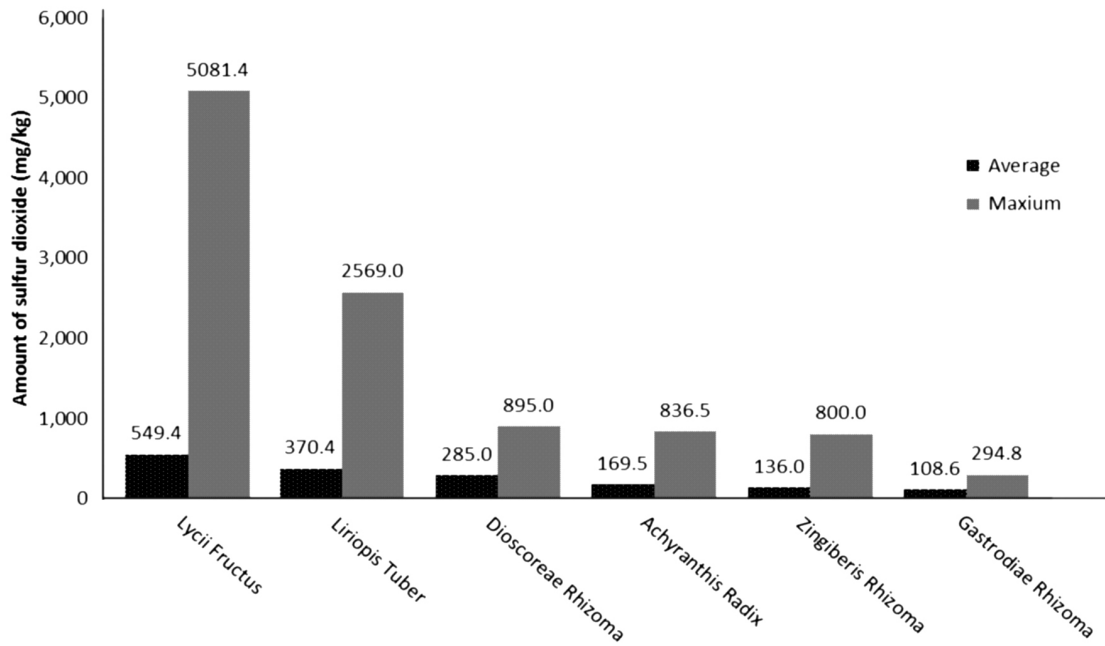


Fig. 3. Average and maximum amount of sulfur dioxide residues in HMFD.

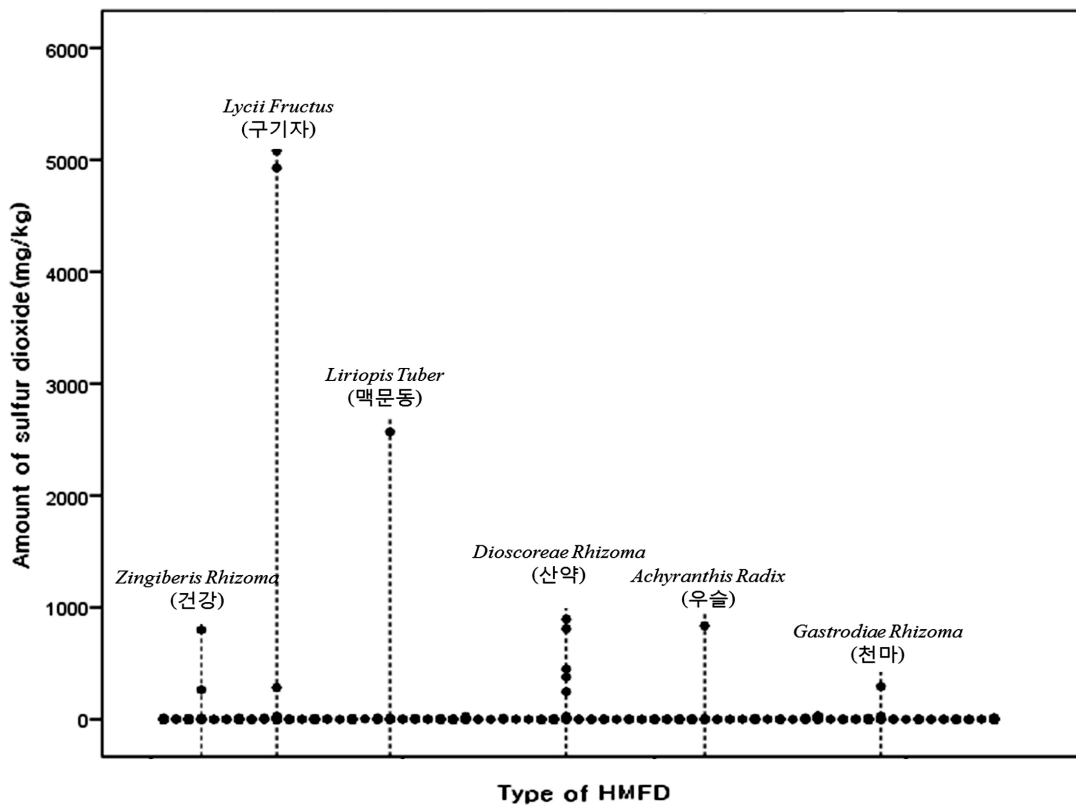


Fig. 4. Comparison of detection amount of sulfur dioxide in HMFD.

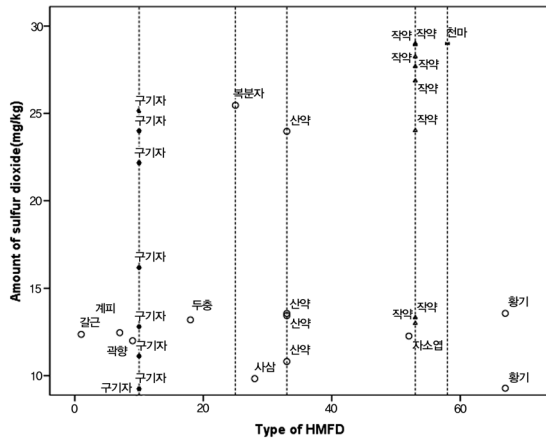


Fig. 5. Distribution of sulfur dioxide amount range in 10~30 mg/kg in HMFD

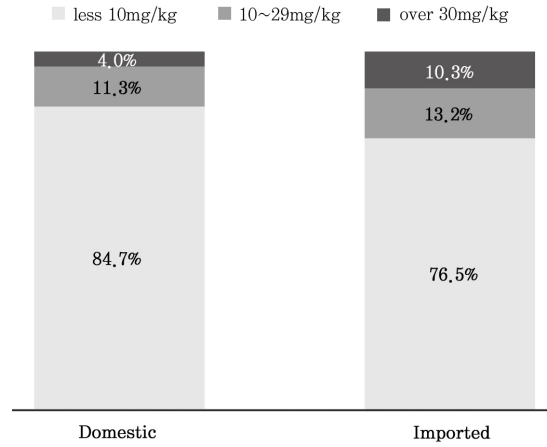


Fig. 6. Distribution of sulfite contents according to the product area.

3. 식약공용한약재 중의 원산지별 이산화황 함량 분석

HMFD 원산지별 이산화황 분석 결과는 그림 6과 같으며, 검출범위에 따른 분포는 표 4와 같다. 국내산과 수입산의 전체 불검출은 63.3%, 64.9%로 유사한 결과를 보였으나, 30 mg/kg 이상인 경우는 국내산 1.5%, 수입산 3.6%로 전반적으로 수입산 HMFD 중 높은 비율의 이산화황이 포함된 품목이 상대적으로 많았다.

이산화황이 다량 검출된 6품목 중 구기자, 맥문동, 우슬, 건강, 천마 등 5품목은 수입산이 국내산보다 이산화황 평균 검출량의 약 70~670배 이상 차이가 있었으나, 산약의 경우 수입산에 비해 국내산이 약 60배 높은 값을 나타냈다(표 2).

이와 같이 수입산이 국산보다 상대적으로 많은 품목에서 이산화황이 높게 검출된 결과로 판단할 때 수입산 HMFD에 대해 통관 및 유통품을 대상으로 지속적인 검사 및 관리강화가 요구되고 있다.

결론

유통 HMFD 중 이산화황 함량을 조사하여 안전한 관리를 위한 기초 자료를 제시하고자 시중 유통되는 갈근 등 67품목 603건을 대상으로 식품공전 일반시험법 모니터-윌리엄스변법에 따라 이산화황 함량을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 연구에서 사용된 서울시 유통 HMFD 67 품목 603건 중 결명자, 단삼, 복신, 비파엽, 사인, 생지황, 유백피, 자근, 측백엽 및 팔각회향 등 10품목에서는 이산화황이 전혀 검출되지 않았다.
2. 603건 중 385건(63.8%)에서 이산화황이 전혀 검출되지 않았지만, 10 mg/kg 초과 30 mg/kg 미만인 26건(11.9%), 30 mg/kg 이상이 13건(6.0%)으로 품목은 산약, 구기자, 건강, 맥문

Table 4. Summary of sulfur dioxide residues of domestic vs. imported samples

	N	Not Detected (%)	Less than 10 mg/kg (%)	10~30 mg/kg (%)	Over 30 mg/kg (%)
Domestic	409	259 (63.3%)	127 (31.1%)	17 (4.2%)	6 (1.5%)
Imported	194	126 (64.9%)	52 (26.8%)	9 (1.5%)	7 (3.6%)

- 동, 우슬, 천마, 갈근, 계피, 곽향, 두충, 복분자, 자소엽, 작약 및 황기 등 이었다.
3. 총 67품목 중 구기자, 맥문동, 산약, 우슬, 건강, 천마 6품목(10.5%)에서 30 mg/kg 이상의 이산화황이 검출되었으며, 각 품목의 평균 검출량(mg/kg)은 549.4, 370.4, 285.0, 169.5, 136.0, 108.6의 순으로 나타났으며, 평균 100 mg/kg 이상의 높은 이산화황이 검출되었다.
 4. 작약과 복분자의 경우 30 mg/kg을 넘는 과량의 이산화황 검출되는지 않았으나 작약의 경우 시험에 사용된 검체 18건으로 이산화황 검출률이 72.2%, 이산화황 평균 검출량 16.4 mg/kg을 나타냈으며, 최대값은 29.0 mg/kg으로 나타났다. 또한 검체 10건 중 이산화황 검출률은 30.0%이었으나, 최대 검출량이 25.5 mg/kg으로 부적합 기준 30 mg/kg에 가까운 값을 보였다.
 5. 국내산과 수입산의 전체 불검출은 63.3%, 64.9%로 유사한 결과를 보였으나, 30 mg/kg 이상인 경우는 국내산 1.5%, 수입산 3.6%로 전반적으로 수입산 HMFD에서 이산화황 검출 품목이 상대적으로 많았다. 이산화황이 다량 검출된 6품목 중 구기자, 맥문동, 우슬, 건강, 천마 등 5품목은 수입산이 국내산 보다 이산화황 평균 검출량의 약 70~670배 이상 차이가 있었으나, 산약의 경우 수입산에 비해 국내산이 약 60배 높은 값을 나타냈다.
 6. HMFD로 등재 되어 있는 116품목 중 다빈도 사용 67품목에 대한 유해물질 중 이산화황 검사를 수행하였으나 미수행된 49품목에 대해서도 지속적인 모니터링 확대를 통해 유통 HMFD의 안전성 확보가 필요하다.
 3. 정기혜 : 2009년도 식품안전관리의 변화와 전망. *Changes and Outlook in Food Safety Management in 2009*, 147:28~40, 2009.
 4. Kim, KH : Studies on the scientific standardization of raw materials(Herbal Medicines) in shared use for food and medicine purpose. *식품의약품안전청 연구보고서*, 2008.
 5. 박요한, 황대선, 신현규 : 한의원 환경 및 한의사의 진료 현황에 대한 연구. *대한한의학회지*, 32:25~36, 2011.
 6. Kang, KJ, Oh, GS and Kim, HI : Naturally occurring of sulfur dioxide and improvement of its determination method in medical herbs(crude drug materials). *The Annual Report of KFDA*, 3:313~326, 1999.
 7. Taylor, S and Bush R : Sulfites as food ingredients. *Food Technology*, 40:47~52, 1986.
 8. 식품의약품안전처 : 식품첨가물공전, No. 2013-245, 2013.
 9. Hillery, B, Elkins, E, Warner, C, Daniels, D, Fazio, T, Balazs, P, Bosquez, M, Chaddha, R, Cordes, S and Couture, K : Optimized Monier-Williams method for determination of sulfites in foods : collaborative study. *Journal- Association of Official Analytical Chemists*, 72:470~475, 1988.
 10. A. International Official methods of analysis of AOAC International. *AOAC International*, 2005.
 11. 식품의약품안전처, 식품공전. 2014.
 12. 식품의약품안전처, 대한민국약전 제12개정. 2014.
 13. 이명숙, 황인숙, 조해전, 한선영, 최병현, 배청호, 김명희 : 한약재 중의 아황산염류 분석에 관한 연구. *서울시보건환경연구원보*, 35~74, 1999.

참고문헌

1. 손은수, 김상우, 강종석, 이상필 : 한약재를 이용한 기능성 식품의 국내 연구개발 동향분석. *Applied Chemistry*, 8:470~473, 2004.
2. 송보경, 식품·의약품 공용한약재 관리방안 연구모니터링 : *식품의약품안전청연구보고서*, 2006.