

서울지역 유통 식품원료 한약재 중 중금속 함량

한약재검사팀

곽재은 · 신 영 · 한창호 · 황영숙 · 박애숙
김동규 · 한은정 · 정삼주 · 김복순 · 최병현 · 김민영

Heavy Metal Contents in Herbal Medicines Used as Food Material from Markets in Seoul

Herb Medicine Inspection Team

**Jae-eun Kwak, Young Shin, Chang-ho Han, Young-sook Hwang,
Ae-sook Park, Dong-gyu Kim, Eun-jung Han, Sam-joo Jung,
Bog-soon Kim, Byung-hyun Choi and Min-young Kim**

Abstract

This study examined lead, arsenic, cadmium, and mercury contents in 53 species of 250 herbal medicines that are used as food materials, and provides basic data to construct their regulatory criteria. The herbal medicines were collected from markets in Seoul, and then ICP-MS(inductively coupled plasma-mass spectrometry) was employed to analyze for heavy metals, including lead, arsenic, and cadmium, after digestion using a microwave technique. Mercury was determined with a mercury analyzer. The recoveries for lead, arsenic, cadmium, and mercury were confirmed with a certified reference material(CRM) and ranged from 90.8 to 100.5%. The average concentrations in the samples were 0.300 mg/kg for lead, 0.204 mg/kg for arsenic, 0.149 mg/kg for cadmium, and 0.009 mg/kg for mercury.

When the herbal medicines were examined according to their individual heavy metal standards, 30 items exceeded the standard. Imported herbal medicines had a higher violation rate(24.4%) than domestic herbal medicines(5.9%). Within the distribution of unsuitable items, cadmium was found at exceeded levels in 94% of the items.

Key words : heavy metals, herbal medicines used as food material, ICP-MS, microwave digestion

서론

급속한 산업화, 공업화로 인한 공해, 폐수, 농약, 자동차 매연 등으로 카드뮴, 납, 수은, 비소 등과 같은 중금속 화합물에 의한 환경오염이 심화되면서 대기, 수질 및 토양오염이 문제시 되고 있다. 수은, 납, 카드뮴 등의 중금속류는 생물체에 유해하고 자체 독성 뿐 아니라 축적성도 있어서 먹이 연쇄를 따라 농축된다. 또한 이들은 토양 중에 이동성이 적고 축적성이 높아서 토양오염의 원인이 되고 있으며, 이로 인한 오염된 환경 속에서 생산된 각종 농수산물과 한약재 또한 오염됐을 것으로 추정된다(1). 한약재는 식물, 동물, 광물의 천연산물을 그대로 또는 가공하여 질병을 치료하기 위하여 약용되어지는 것이므로 안전성 관리가 매우 중요한 과제이므로 한약재의 품질확보의 수단으로 우선적으로 고려되어야 할 것은 유효성이나 안전성의 확보이다. 그리고 품질확보의 면에서 한약재 재배시 혹은 유통과정에 있어서 농약의 사용 또는 환경 등 2차적으로 발생하는 잔류농약 또는 중금속 오염에 대한 모니터링에 의한 관리이다(2).

중금속류는 유기물이나 영양염류와는 달리 자연 분해 및 미생물에 의한 분해가 극히 어렵고 지질 중의 무기성분들과의 흡착 및 유기물과 배위공유 결합하여 분해 또는 자연 소실에 의해 안전한 형태로 되어 장기간 잔류 축적하게 된다(3, 4). 중금속이 체내로 들어오면 13~16년의 반감기를 가지고 장기간 체내에 축적되어(5, 6) 금속을 포함하는 여러 효소의 활성을 저하시키고 뼈, 신장, 간에 만성 중독증상을 유발하며(7, 8), 다른 중금속 또는 무기질과 상호 작용하여 동물의 성장을 저해한다고 보고되어 있다(9).

한약의 장기투여로 인한 금속의 인체 축적 위해성에 대한 우려가 고조됨에 따라 한약재내의 금속 기준이 강화되어 우리나라는 총중금속 30 mg/kg에서 생약 중 중금속의 허용 기준을 납 5.0 mg/kg, 비소 3.0 mg/kg, 카드뮴 0.3 mg/kg, 수은 0.2 mg/kg으로 정하였다(10). 중국의 경우 납과 카드뮴 및 수은은 우리나라와 동일하게 설정하였으나, 비소는 우리나라보다 낮은 2.0 mg/kg으로 설정하였다. 그리고 WHO는 납을 10.0 mg/kg, 비소를 1.0 mg/kg, 카드뮴은 0.3 mg/kg으로 정하여 규제

하고 있다(11).

식품원료 한약재는 순수 한약재와 같이 동일품목이 소비되고 있지만 식품위생법에 의해 규제되고 있어 수입 시 통관이 쉽고 극히 일부분만 검사하는 등 수입절차와 비용이 적으므로 일부 수입업자들은 한약재를 식품으로 수입하여 한약재로 둔갑 판매하는 경우가 있다. 이런 규격기준이 상이함으로 인해 문제점이 지속적으로 제기된 결과 2007년 12월에 식·약 공용한약재의 품질규격 통일 및 중금속 기준 강화로 원료, 제한적 사용 원료 118품목의 중금속 허용기준(납, 비소, 수은)은 「생약 등의 중금속 허용기준 및 시험방법」에 따르면 개정고시가 입안 예고되었다(12).

식품원료 한약재의 중금속 오염 실태에 관한 자료는 매우 미흡한 실정이나, 한약재의 중금속 함량에 관한 연구는 홍 등(13)이 보고한 ICP-MS를 이용한 서울지역 유통 한약재 중의 미량중금속 함량(2006), 유 등(14)과 고 등(15)이 보고한 서울지역 유통 한약재 중의 중금속함량 조사, 식품의약품안전청에서 보고한 한약재 유해물질 모니터링 사업 등이 있다(16~18). 김 등(19)은 국내 7개 지역 및 중국 4개 지역의 20종 한약재에 대하여 유해중금속의 함유량을 분석하였고 박 등(2)은 경북북부 지역을 중심으로 생산되는 시호, 작약, 산약 및 황기의 중금속 함량을 분석하였다. 이 등(20)은 쌍화탕 재료의 납, 구리, 카드뮴, 크롬, 수은 그리고 비소의 함량을 측정하여 보고하였다

따라서 서울약령시장에서 유통되고 있는 식품원료 한약재를 대상으로 무기성분 분석을 위한 분석 방법으로 최근 많이 이용되고 있는 마이크로웨이브법과 분석 감도가 뛰어난 유도결합플라즈마질량분석기 및 수은분석기를 이용하여 납, 비소, 카드뮴, 수은 등 유해중금속에 대한 오염 실태를 조사하고 기준 설정을 위한 기초자료 제공 및 한약재의 안전성을 확보하고자 이 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재료

2007년 2월부터 12월까지 서울약령시장에서

유통되는 식품원료 한약재(국산 및 수입) 53종 250 건을 수집하여 분쇄한 후 실험재료로 사용하였다.

2. 검량선 작성

납, 비소, 카드뮴 표준용액은 ICP-MS용 multi-element standard(10 ug/mL, Agilent, USA)를 시료 분해 시와 동일한 농도의 질산 용액(16.8% HNO₃)으로 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50 및 100 ug/kg으로 조제하였고 수은 표준용액은 수은 표준원액(1,000 mg/kg, Wako, Japan)을 0.001% L-cysteine 용액(98%, Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan)으로 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 ug/kg으로 조제한 후 분석하여 검량선을 작성하였다.

3. 인증표준물질을 이용한 회수율 검정

Peach leaves를 기본물질로 하여 조제된 미국 국립표준연구원(NIST, National Institute of Standards & Technology)의 인증표준물질(standard reference material, 1547)을 사용하여 분석시료와 동일한 조건으로 3회 반복 시험하여 회수율을 구하였다.

4. 중금속 분석

가. 납, 비소, 카드뮴

분쇄한 시료 약 0.5 g을 정밀히 달아 마이크로웨이브용 express vessel에 넣고 질산(70%, electronic grade, Dong Woo Fine Chem., Seoul, Korea) 12 mL를 가한 후 hood에서 16시간 방치하여 예비분해를 한 후 microwave digestion system(MARS5 Version 194A01, CEM, USA)을 이용하여 1,200W power에서 200℃까지 15분간 상승시킨 후 5분간 온도를 유지하고, 210℃까지 1분간 상승시킨 후 5분간, 220℃까지 1분간 상승시킨 후 5분간 온도를 유지하여 분해하였다. 분해 후 방냉, 탈기하고 vessel에 과산화수소(30%, electronic grade, Dong Woo Fine Chem., Seoul, Korea) 1 mL를 가하여 탈색시킨 후, 초순수를 가하여 50 mL로 정용하고 여과 후 시험용액으로 사용하였다.

분석을 위해 octapole reaction system(ORS)이 부착된 inductively coupled plasma-mass spectrometer(ICP-MS, Agilent 7500ce, Agilent, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 기기분석 조건은 표 1과 같다.

Table 1. Operating conditions and data acquisition parameters for ICP-MS

Parameter	Operating condition
Rf power	1,500 W
Argon gas flow rate	
Plasma	15.0 L/min
Auxiliary	0.27 L/min
Carrier	0.85 L/min
He gas flow rate	2.5 mL/min
Sampling and skimmer cones	Pt
Acquisition parameters	Quantitative
Points/mass	3
Intergration time/mass	0.1
Total acquisition time/replicate	7.28
Replicates	3
Total acquisition time/sample	21.84

나. 수은

분쇄한 시료 약 50 mg을 정밀히 달아 자동시료 주입기가 부착된 수은분석기(mercury analyzer NIC, MA-2 Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 고온으로 가열 분해하여 수은을 기화시켜 다공성물질의 표면에金を 코팅한 수은포집제에 포집, 농축하여 측정하는 가열기화금아말감법으로 파장 253.7 nm에서 분석하였으며, 기기 분석조건은 표 2와 같다. 수은분석에 사용되는 첨가제 HG-MHT와 HG-BHT(Nippon Instrument Co., Japan)는 800℃에서 2시간 가열 처리한 후 방냉하여 사용하였다.

5. 통계처리

SPSS 프로그램을 이용하여 각 시료별 평균과 표준편차 및 상관관계를 구하였다.

Table 2. Operating conditions of mercury analyzer

Parameter	Operating condition
Mode selector	Standard : 1 Sample : 2
Gas washing bottle	Buffer solution:H ₂ O=1:1(v/v)
Flow meter	0.5 L/min
Mercury collector H3	Preheating at about 160°C
Decomposing furnace H2	Heated at about 850°C
Carrier gas	Purified dry air
Heating mode	Two available modes
Heating temperature	600°C
Additive	Standard : unnecessary Sample : M+S+M+B+M ¹⁾

¹⁾ M : Sodium carbonate anhydros:Calcium hydroxide = 1:1(v/v).
B : Aluminium oxide anhydros.
S : Sample.

결과 및 고찰

1. 검량선 작성 및 인증표준물질을 이용한 회수율

납, 비소 및 카드뮴의 검량선은 0.5~100 ug/kg의 농도에서 r = 0.9995 이상의 직선성을 보였으며, 그림 1에 결과를 나타내었다.

미국표준과학원의 인증표준물질 1547인 Peach leaves는 기본물질이 분석하고자 하는 식품원료 한약재와 유사하여 선택하였으며, Peach leaves를 분석시료와 동일한 조건으로 3회 반복 시험하여 인증표준물질의 평균값을 기준으로 회수율을 측정한 결과는 표 3과 같다. 납은 90.8%, 비소는 100.5%, 카드뮴은 97.3%의 회수 결과를 보였으며, 수은의 경우는 별도의 전처리 과정 없이 수은 분석기에 의해 측정된 결과 96.1%로 나타났다.

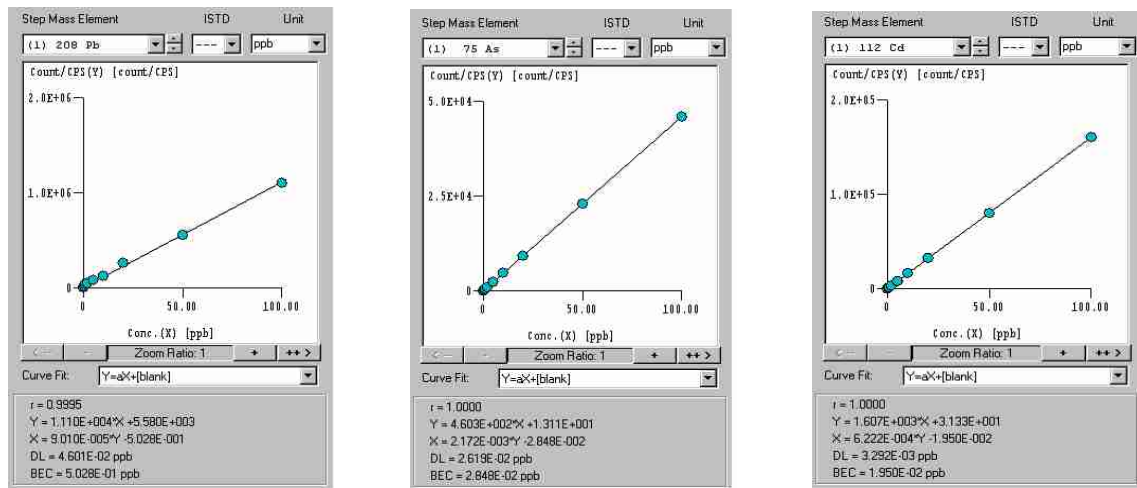


Fig. 1. Calibration curves of Pb, As, and Cd.

Table 3. Recoveries of the heavy metals in CRM(Peach leaves)

Element	Certified(mg/kg)	Measured ¹⁾ (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)
	Mean ± SD	Mean ± SD		
Pb	0.87 ± 0.03	0.79 ± 0.05	90.8	6.3
As	0.060 ± 0.018	0.060 ± 0.003	100.5	5.0
Cd	0.026 ± 0.003	0.025 ± 0.001	97.3	4.0
Hg	0.031 ± 0.007	0.030 ± 0.001	96.1	3.3

¹⁾ Mean value of triplicates.

2. 중금속 함량

식품원료 한약재 53종 250건(국산 176건, 수입 74건)을 대상으로 납, 비소, 카드뮴, 수은의 함량을 측정하여 표 4~7의 결과를 얻었으며, 분석결과는 식품공전에서 식품원재료로 사용가능한 품목(오미자 등 21종 120건), 식품사용에 제한적 조건이 없이 원료로 사용 가능한 품목(황기 등 10종 59건), 식품사용에 조건이 있는 제한적 사용 원료로 사용가능한 품목(백출 등 14종 54건), 식품공전에 표시되어 있지 않는 기타 품목(서목태 등 8종 17건) 등 4개로 분류하여 나타내었다.

식품원료 한약재(250건)의 중금속별 검출범위는 납 0.000~5.900 mg/kg, 비소 0.002~3.050 mg/kg, 카드뮴 0.000~3.350 mg/kg, 수은 0.00~77.00 ug/kg이었고 평균함량은 납 0.300 mg/kg, 비소 0.204 mg/kg, 카드뮴 0.149 mg/kg, 수은 9.13 ug/kg으로 나타났다. 2005년 식품의약품안전청연구보고서(22)에 따르면 국내에 수입되어 유통되고 있는 식품원료용 생약재를 대상으로 납, 비소, 카드뮴, 수은의 중금속 잔류량을 조사한 결과 유해중금속 잔류량의 검출범위는 납 0.05~7.72 mg/kg, 비소 0.01~1.24 mg/kg, 카드뮴 0.01~0.92 mg/kg, 수은 0.01~0.16 mg/kg이었고 평균 잔류량은 납 0.92 mg/kg, 비소 0.22 mg/kg, 카드뮴 0.13 mg/kg, 수은 0.02 mg/kg으로 비소, 카드뮴의 평균함량은 비슷한 결과를 보였으나 납, 수은의 평균함량과 유해 중금속 잔류량의 검출범위는 다소 차이가 있었다. 표 4~7의 결과를 한약재(식물성생약)의 개별 중금속 기준과 비교하면 계피, 백출, 천궁, 우슬, 구절초, 사철쑥, 운지버섯의 카드뮴 평균 함량이 기준 0.3 mg/kg을 초과하였고 계피, 상황버섯은 시료개수가 한건이지만 카드뮴 함량이 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 납, 비소와 수은의 평균함량은 각각의 기준 5, 3, 0.2 mg/kg 이내로 나타났다. 운지버섯의 카드뮴 평균 함량은 2.540 mg/kg으로 기준의 8배가 넘는 정도로 많았고, 천궁의 카드뮴 평균함량은 유 등(22)이 분석한 결과와 비슷한 수준이었다. 홍 등(13)의 생약종의 중금속 함량과 비교하면 계피, 백출, 사철쑥의 카드뮴 함량이 본 연구와 같이 기준을 초과하였으나 계피, 우슬, 천궁의 카드뮴 함량은 기준 이

내로 차이가 있었다. 김 등(19)의 국내 7개 지역, 국외 4개 지역에서 유통되는 우슬의 카드뮴의 평균 함량이 0.22 mg/kg으로 기준 이내였지만 제천, 부산 등 국내 2개 지역과 성도, 서안 등 국외 2개 지역에서 유통되는 우슬의 카드뮴 함량은 기준을 초과하여 본 연구와 비슷한 결과를 나타냈다. 그러나 수입산(중국) 우슬에 비해 국산의 카드뮴 함량이 더 높은 본 연구 결과와는 다소 차이가 있었다. 계피, 상황버섯의 경우는 시료의 개수가 한건이지만 카드뮴의 함량이 높게 나타났다. 이는 홍 등(13)과 고 등(15)의 카드뮴 평균 함량과 비슷한 결과이며 추후 시료수를 보충하여 더 많은 조사가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

표 8은 식물성생약의 개별 중금속 기준을 적용하여 납, 비소, 카드뮴, 수은 등 중금속 기준을 초과한 식품원료한약재의 부적내역을 나타낸 것이다. 납 부적합은 감초 1건, 비소 부적합은 장미 1건이었고 카드뮴 부적합은 백출 5건, 우슬 4건, 천궁 4건, 계피 3건, 사철쑥 3건, 등굴레 2건, 운지버섯 2건 등 총 28건이었다. 식물성생약의 카드뮴 기준을 초과한 식품원료한약재 중 백출, 우슬, 천궁, 계피는 부적합율이 60% 이상으로 높게 나타났다. 감초의 경우 납 부적합이 1건이었지만 변이계수가 146.4%로 감초 사이의 납 함량 차이가 심한 것을 알 수 있었다. 유 등(22)은 시료에 따라, 중금속에 따라 변이계수의 변이가 매우 넓고 특히 납은 변이계수가 50.0~124.8%, 비소는 28.6~221.4%, 카드뮴은 11.1~92.9%, 수은은 29.7~166.2%로 변이 폭이 매우 크다고 하였고 감초의 납 변이계수는 95.5%로 본 연구보다 낮게 나타났다.

영지버섯은 카드뮴 평균함량이 0.215 mg/kg으로 기준 이내였지만 1건이 카드뮴 부적합으로 유 등(22)이 분석한 카드뮴 평균 함량 0.65 mg/kg과 비슷한 결과로 기준을 초과하였다. 부적합 식품원료한약재의 원산지는 국산이 11건, 수입이 19건(중국 16건, 베트남 2건, 북한 1건)으로 수입산이 국산에 비해 부적 건수가 많았고 수입산의 부적율은 24.4%로 국산의 부적율 5.9%보다 훨씬 높았다. 이는 홍 등(13)과 유 등(14) 및 고 등(15)의 한약재의 원산지별 비교 시 국산보다 수입한약재의 중금속 함량이 대부분 높은 것으로 조사된 결과

와 일치하였다. 국산보다 수입산 식품원료한약재의 중금속 오염 정도가 더 심각함을 알 수 있었고 수

입산 식품원료한약재의 수확, 가공, 운반 및 유통 과정에서 철저한 안전관리가 요구된다.

Table 4. Heavy metal contents in the herbal medicines used as food material which are classified as food raw materials in Korea Food Code

Item	n ¹⁾	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (ug/kg)	Scientific name
오미자	15	0.101 ²⁾ (0.002~0.690) ³⁾	0.052 (0.007~0.137)	0.011 (0.001~0.031)	2.69 (0.86~5.28)	<i>Schisandra chinensis</i> Baillon
구기자	13	0.065 (0.000~0.028)	0.362 (0.009~1.449)	0.118 (0.000~0.221)	6.43 (1.00~28.40)	<i>Lycium chinense</i> Miller
당귀	9	0.272 (0.001~0.803)	0.351 (0.142~0.680)	0.191 (0.011~0.288)	4.81 (2.71~7.06)	<i>Angelica gigas</i> Nakai
산약	9	0.096 (0.002~0.550)	0.352 (0.036~0.949)	0.070 (0.035~0.124)	8.86 (3.86~14.00)	<i>Dioscorea batatas</i> Decaisne
결명자	8	0.011 (0.001~0.054)	0.046 (0.002~0.145)	0.087 (0.002~0.194)	2.08 (1.11~3.00)	<i>Cassia obtusifolia</i> Linne
등골레	8	0.445 (0.007~2.902)	0.237 (0.033~0.460)	0.200 (0.035~0.540)	8.47 (4.98~20.90)	<i>Polygonatum odoratum</i> Druce var. <i>pluriflorum</i> Ohwi
갈근	5	0.099 (0.001~0.293)	0.225 (0.041~0.549)	0.078 (0.020~0.146)	2.29 (0.00~4.68)	<i>Pueraria lobata</i> Ohwi
계피	5	0.395 (0.104~0.610)	0.073 (0.042~0.104)	0.380 (0.234~0.560)	20.60 (16.00~25.00)	<i>Cinnamomum cassia</i> Blume
모과	5	0.059 (0.002~0.141)	0.035 (0.023~0.048)	0.027 (0.013~0.046)	10.37 (3.42~21.20)	<i>Chaenomeles sinensis</i> Koehne
복분자	5	0.183 (0.008~0.500)	0.082 (0.027~0.188)	0.062 (0.035~0.084)	4.00 (2.00~8.04)	<i>Rubus coreanus</i> Miquel
홍화자	5	0.084 (0.002~0.290)	0.059 (0.045~0.066)	0.136 (0.060~0.210)	1.96 (0.00~4.00)	<i>Carthamus tinctorius</i> Linne
감초	4	1.674 (0.041~5.900)	0.211 (0.103~0.340)	0.025 (0.012~0.045)	4.30 (0.00~7.85)	<i>Glycyrrhiza uralensis</i> Fischer
길경	4	0.022 (0.001~0.074)	0.129 (0.058~0.188)	0.144 (0.071~0.231)	21.13 (2.52~72.00)	<i>Platycodon graniflorum</i> A. De Candolle
대추	4	0.011 (0.001~0.030)	0.045 (0.015~0.079)	0.011 (0.005~0.018)	2.42 (1.61~2.85)	<i>Zizyphus jujuba</i> Miller var. <i>inermis</i> Rehder
솔잎	4	0.624 (0.008~1.071)	0.089 (0.068~0.102)	0.100 (0.058~0.141)	16.70 (1.11~26.00)	<i>Pinus densiflora</i> Sieb & Zucc./ <i>Pinus sylvestris</i> L.
영지버섯	4	0.640 (0.001~2.250)	0.274 (0.062~0.717)	0.215 (0.018~0.640)	29.55 (9.00~77.00)	<i>Ganoderma lucidum</i> Karsten
오가피	4	0.185 (0.017~0.459)	0.098 (0.035~0.195)	0.120 (0.047~0.183)	17.17 (5.68~42.00)	<i>Acanthopanax sessiliflorum</i> Seeman

Table 4. (Continued)

Item	n ¹⁾	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (ug/kg)	Scientific name
탱자	4	0.008 (0.001~0.024)	0.076 (0.068~0.088)	0.005 (0.001~0.008)	4.36 (3.00~7.42)	<i>Poncirus trifoliata Rafinesqul</i>
건울	2	0.006 (0.001~0.011)	0.012 (0.011~0.013)	0.022 (0.020~0.024)	2.58 (1.00~4.16)	<i>Castanea crenata Siebold et Zuccarini</i>
산초	2	0.136 (0.135~0.137)	0.071 (0.035~0.108)	0.074 (0.067~0.081)	15.05 (8.00~22.10)	<i>Zanthoxylum piperitum De Candolle</i>
계지	1	2.880	0.080	0.560	19.00	<i>Cinnamomum cassia Blume</i>
Total	120					

¹⁾ Number of sample.

²⁾ Mean.

³⁾ Detection range.

Table 5. Heavy metal contents in the herbal medicines used as food material which are able to use as raw materials in Korea Food Code

Item	n ¹⁾	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (ug/kg)	Scientific name
황기	14	0.525 ²⁾ (0.001~3.268) ³⁾	0.297 (0.021~2.598)	0.049 (0.016~0.108)	11.57 (0.91~72.50)	<i>Astragalus membranaceus Bunge</i>
사철쭉	8	0.250 (0.007~0.556)	0.179 (0.022~0.482)	0.334 (0.209~0.600)	13.24 (2.78~35.00)	<i>Artemisia capillaris Thunberg</i>
헛개나무	8	0.018 (0.001~0.073)	0.055 (0.023~0.154)	0.025 (0.009~0.053)	8.17 (2.00~23.00)	<i>Hovenia dulcis Thunberg</i>
민들레	7	0.205 (0.010~0.745)	0.622 (0.180~1.175)	0.136 (0.098~0.194)	21.83 (11.00~56.60)	<i>Taraxacum mongolicum H. Mazz.</i>
백수오	7	0.048 (0.000~0.123)	0.051 (0.014~0.103)	0.012 (0.001~0.029)	1.90 (0.00~7.85)	<i>Cynanchum wilfordii</i>
진피	5	0.070 (0.001~0.205)	0.024 (0.015~0.044)	0.026 (0.018~0.034)	7.45 (0.18~17.20)	<i>Citrus unshiu Markovich</i>
장미	3	0.091 (0.005~0.261)	1.940 (0.276~3.050)	0.009 (0.007~0.011)	19.80 (0.00~31.40)	<i>Rosa spp.</i>
천마	3	1.603 (0.001~4.617)	0.146 (0.037~0.230)	0.100 (0.060~0.121)	4.11 (2.00~5.57)	<i>Gastrodia elata</i>
국화	2	0.076 (0.044~0.108)	0.035 (0.025~0.045)	0.176 (0.146~0.207)	1.25 (1.06~1.44)	<i>Chrysanthemum morifolium Ramat./ Chrysanthemum indicum</i>
하수오	2	0.086 (0.002~0.171)	0.048 (0.035~0.062)	0.019 (0.008~0.030)	8.37 (5.73~11.00)	<i>Polygonum multiflorum Thunberg</i>
Total	59					

¹⁾ Number of sample.

²⁾ Mean.

³⁾ Detection range.

Table 6. Heavy metal contents in the herbal medicines used as food material which are able to use as limited raw materials in Korea Food Code

Item	n ¹⁾	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (ug/kg)	Scientific name
백출	8	0.971 ²⁾ (0.045~3.208) ³⁾	0.116 (0.058~0.328)	0.443 (0.211~0.705)	4.39 (0.00~21.00)	<i>Atractylodes japonica Koidzumi</i>
산수유	6	0.060 (0.002~0.149)	0.122 (0.021~0.503)	0.015 (0.004~0.033)	6.77 (2.00~14.20)	<i>Cornus officinalis S. et Z.</i>
천궁	6	0.577 (0.057~1.520)	0.444 (0.250~0.640)	0.418 (0.083~0.710)	24.60 (2.92~53.00)	<i>Cnidium officinale Markino.</i>
우슬	5	0.196 (0.029~0.820)	0.490 (0.078~0.954)	0.533 (0.105~0.960)	7.69 (3.29~14.00)	<i>Achyranthes japonica Nakai</i>
치자	5	0.097 (0.001~0.337)	0.051 (0.017~0.169)	0.029 (0.017~0.065)	9.00 (5.34~18.70)	<i>Gardenia jasminoides Ellis</i>
백문동	4	0.020 (0.002~0.068)	0.159 (0.098~0.224)	0.132 (0.102~0.159)	5.90 (3.00~10.60)	<i>Liriope platyphylla Wang et Tang.</i>
익모초	4	0.314 (0.124~0.770)	0.132 (0.039~0.318)	0.054 (0.007~0.073)	10.35 (4.75~19.20)	<i>Leonurus sibiricus L.</i>
산사자	3	0.132 (0.005~0.253)	0.115 (0.075~0.178)	0.065 (0.058~0.072)	3.30 (3.00~3.91)	<i>Crataegus pinnatifida Bunge</i>
작약	3	0.054 (0.001~0.141)	0.057 (0.045~0.070)	0.154 (0.052~0.216)	5.83 (4.30~7.97)	<i>Paeonia albiflora Pallas var. trichocarpa Bunge</i>
구절초	2	0.140 (0.130~0.151)	0.036 (0.020~0.051)	0.365 (0.260~0.470)	11.21 (6.41~16.00)	<i>Chrysanthemum zawadskii Herbich var. latilobum (Maxim.) Kitamura</i>
달개비	2	0.632 (0.308~0.957)	0.332 (0.292~0.373)	0.103 (0.073~0.133)	11.75 (11.50~12.00)	<i>Commelina communis L.</i>
복령	2	0.055 (0.003~0.106)	0.026 (0.024~0.028)	0.022 (0.021~0.022)	10.14 (5.08~15.20)	<i>Poria cocos Wolf</i>
유근피	2	0.042 (0.002~0.082)	0.191 (0.180~0.202)	0.014 (0.008~0.019)	12.45 (6.00~18.90)	<i>Ulmus macrocarpa, Ulmus parvifolia, Ulmus pumila</i>
인동	2	0.862 (0.024~1.700)	0.451 (0.163~0.740)	0.178 (0.115~0.240)	10.82 (8.64~13.00)	<i>Lonicera japonica Thunberg.</i>
Total	54					

¹⁾ Number of sample.

²⁾ Mean.

³⁾ Detection range.

Table 7. Heavy metal contents in the herbal medicines used as food material which are not permitted to use as food raw materials, raw materials and limited raw materials in Korea Food Code

Item	n ¹⁾	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (ug/kg)	Scientific name
서목태	4	0.047 (0.005~0.144)	0.020 (0.005~0.044)	0.036 (0.028~0.042)	1.40 (0.00~2.60)	<i>Rhynchosia nulubilis</i>
담죽엽	2	0.212 (0.013~0.412)	0.058 (0.046~0.070)	0.083 (0.026~0.140)	14.20 (13.00~15.40)	<i>Lophatherum gracile Bronghiart</i>
산청목	2	0.706 (0.703~0.709)	0.040 (0.018~0.061)	0.186 (0.154~0.217)	12.80 (7.69~17.90)	<i>Acer tegmentosum Maximowocz</i>
오가목	2	0.019 (0.014~0.024)	0.048 (0.043~0.053)	0.138 (0.083~0.194)	7.30 (7.00~7.60)	<i>Acanthopanax koreanum Nakai</i>
운지버섯	2	0.437 (0.141~0.732)	0.298 (0.218~0.379)	2.540 (1.730~3.350)	47.40 (35.80~59.00)	<i>Coriolus versicolor</i>
창이자	2	2.393 (0.344~4.443)	0.159 (0.112~0.206)	0.078 (0.033~0.123)	3.02 (3.00~3.04)	<i>Xanthium strumarium Linne</i>
황정	2	0.353 (0.087~0.620)	0.208 (0.046~0.370)	0.229 (0.039~0.420)	12.88 (9.05~16.70)	<i>Polygonatum sibiricum Redoute</i>
상황버섯	1	3.759	0.325	0.590	63.00	<i>Phelinus linteus</i>
Total	17					

¹⁾ Number of sample.

²⁾ Mean.

³⁾ Detection range.

Table 8. Herbal medicines used as food material exceed individual heavy metal standard of herbal medicines

Heavy metal	No. of violated sample	Item
Pb	1	감초
As	1	장미
Cd	28	백출5, 우슬4, 천궁4, 계피3, 사철쑥3, 둥굴레2, 운지버섯2, 계지, 구절초, 상황버섯, 영지버섯, 황정

표 8의 부적합 식품원료 한약재를 사용부위별로 분류하여 그 비율을 그림 2에 나타내었다. 근경류(백출, 천궁, 둥굴레, 황정)의 비율은 41%로 가장 높았고 근류(우슬, 감초)는 17%, 전초(사철쑥, 구절초)와 자실체(운지버섯, 상황버섯, 영지버섯)는 각각 13%, 수피(계피)는 10%, 화류(장미)와 줄기(계지)는 각각 3%를 나타냈다. 유 등(23)이 약용식물 13종의 회분과 산불용성회분을 조사하였는데 회분평균이 다른 품종 사이에 또한 같은 품종

의 시료 사이에도 큰 차이를 보였고 시료 사이의 회분함량 차이가 품종의 차이인지 오염에 의한 것인가를 보기 위하여 산불용성회분을 정량한 결과 뿌리인 칩, 당귀와 천궁의 산불용성회분이 높은 값을 보였다. 본 실험에서도 근경류와 근류의 식품원료한약재 경우 산으로 분해 후 토사가 많이 남아 있었는데 근경류와 근류의 부적율이 높은 것은 토사에 의한 오염이라고 생각된다.

부적합 식품원료 한약재의 중금속 비율(그림 3)

을 보면 카드뮴이 94%로 대부분을 차지하였다. 2007년 12월에 입안 예고된 「식품의 기준 및 규격」은 원료, 제한적 사용 원료 118품목 중 건조한 것에 한하여 카드뮴을 제외한 납, 비소, 수은의 중금속을 「생약 등의 중금속 허용기준 및 시험방법」에 따르도록 개정한다고 되어 있다. 본 연구에서는 식품원료 한약재 중 납, 비소, 수은의 부적율은 매우 낮았으며 카드뮴의 부적율이 매우 높음을 알 수 있었는데 식품의 기준 및 규격에 카드뮴 항목이 제외된 것은 문제가 있고 카드뮴 항목의 추가에 대한 건의가 필요하다고 생각된다.

납, 비소, 카드뮴, 수은 등 4개의 중금속 사이의 상관관계는 표 9와 같다. 수은은 납, 카드뮴과 유의적인 정상관을 보였으며($p < 0.01$), 비소와도 유의성이 있었다($p < 0.05$). 납, 비소, 카드뮴 등의 중금속 사이에는 상관이 없는 것으로 나타났다.

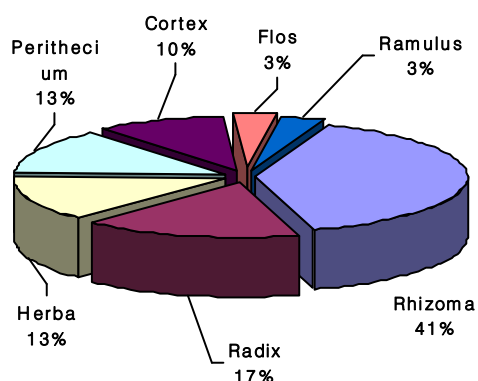


Fig. 2. Distribution of the violated herbal medicines used as food material by classification of parts used.

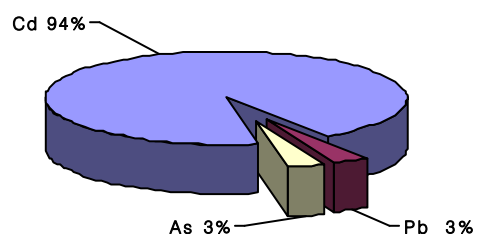


Fig. 3. Distribution of heavy metals in the violated herbal medicines used as food material.

Table 9. Correlation coefficients of heavy metals in the herbal medicines used as food material

	Pb	As	Cd	Hg
Pb	1.000	0.047	0.221	0.479**
As	0.047	1.000	0.075	0.279*
Cd	0.221	0.075	1.000	0.604**
Hg	0.479**	0.279*	0.604**	1.000

* $p < 0.05$

** $p < 0.01$

결론

서울약령시장에서 유통되고 있는 식품원료 한약재 중 납, 비소, 카드뮴, 수은 등 유해중금속에 대한 오염실태를 조사하고 기준 설정을 위한 기초자료 제공 및 한약재의 안전성을 확보하고자 식품원료 한약재 53종 250건을 대상으로 마이크로웨이브법으로 전처리 후 유도결합플라즈마질량분석기로 분석하였고, 수은은 전처리 과정 없이 자동시료주입기가 부착된 수은분석기로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인증표준물질의 회수율을 측정한 결과 납은 90.8%, 비소는 100.5%, 카드뮴은 97.3%, 수은은 96.1%였다.
2. 중금속별 검출범위는 납 0.000~5.900 mg/kg, 비소 0.002~3.050 mg/kg, 카드뮴 0.000~3.350 mg/kg, 수은 0.00~77.00 ug/kg이었고 평균함량은 납 0.300 mg/kg, 비소 0.204 mg/kg, 카드뮴 0.149 mg/kg, 수은 9.13 ug/kg이었다.
3. 계피, 백출, 천궁, 우슬, 구절초, 사철쑥, 운지버섯의 카드뮴 평균 함량이 기준 0.3 mg/kg을 초과하였고 계지, 상황버섯은 시료개수가 한건이지만 카드뮴 함량이 기준을 초과하였으며, 납, 비소와 수은의 평균함량은

기준 이내였다. 식물성생약의 개별 중금속 기준을 초과한 식품원료한약재의 부적내역을 살펴보면 납 부적합은 감초 1건, 비소 부적합은 장미 1건이었고 카드뮴 부적합은 백출 5건, 우슬 4건, 천궁 4건, 계피3건, 사철쭉 3건, 둥굴레 2건, 운지버섯 2건 등 총 28건이었다.

4. 부적합 식품원료한약재의 원산지는 국산이 11건, 수입이 19건(중국 16건, 베트남 2건, 북한 1건)이었고 사용부위별로 분류한 비율은 근경류(백출, 천궁, 둥굴레, 황정)가 41%로 가장 높았다. 부적합 식품원료 한약재의 중금속 비율은 카드뮴이 94%로 대부분을 차지하였다.
5. 중금속 사이의 상관관계는 수은은 납, 카드뮴과 유의적인 정상관을 보였으며($R < 0.01$), 비소와도 유의성이 있었다($R < 0.05$).

참고문헌

1. 박문기, 이현정, 김광중, 문영수 : 경북북부지역 한약재와 재배토양중의 중금속과의 상관관계. 한국환경과학회지, 14(2):185~192, 2005.
2. 박문기, 김승영, 황현욱 : 한약재의 중금속 평가 연구(경북북부지역 한약재를 중심으로). 한국환경과학회지, 13(12):1117~1122, 2004.
3. Ten KH, King LD and Morris HD : Complex reaction of Zinc with organic matter extracted from sewage sludge. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35:748~752, 1971.
4. Petruzzelli G, Guid G and Lubrano L : Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soil. Water Air Soil Pollut., 9:263~269, 1978.
5. Rhee SJ, Kim SO and Choe WK : Effect of cadmium dose injection on peroxidative damage in rat liver. J. of Korean Soc. Food Sci. Nutr., 21:601~607, 1992.
6. Jung SY, Rhee SJ and Yang JA : Effect of dietary vitamin E levels in lipid peroxidation and enzyme activities of antioxidative system in brain of cadmium administered rats. J. of Korean Soc. Food Sci. Nutr., 25:575~580, 1996.
7. Rabinowits MB and Weatherill GW : Lead metabolism in the normal human, stable isotope studies. Science, 182:275, 1973.
8. Choi SI, Lee JH and Lee SR : Effect of green tea beverage of the removal of cadmium and lead by animal experiments. Korean J. of Food Sci. Tech., 26:745~749, 1994.
9. Nordberg M : General aspects of cadmium-transport, uptake and metabolism by the kidney. Environ. Health Persp., 54:13~20, 1984.
10. 식품의약품안전청 고시 제2005-62호, 생약 등의 중금속 허용기준 및 시험방법개정.
11. 이현정 : 경북 북부지역 재배한약재와 토양의 중금속 함량 연구. 대구한의대학교, 박사학위논문, 2003.
12. 식품의약품안전청 공고 제2007-227호, 식품의 기준 및 규격 개정(안).
13. 홍윤정, 광재은, 박원희, 황영숙, 김은주, 박애숙, 신영, 한은정, 이정미, 김복순, 최병현 : ICP-MS를 이용한 서울지역 유통 한약재 중의 미량중금속 함량(2006). 서울시보건환경연구원보, 42:286~298, 2006.
14. 유인실, 김은희, 강희곤, 김남훈, 고숙경, 박원희 : 서울지역 유통 한약재 중 중금속 함량(II). 서울시보건환경연구원보, 40:208~223, 2004.
15. 고숙경, 승현정, 송영미, 유인실, 최성민, 강희곤 : 서울지역 유통 한약재 중의 중금속함량조사. 서울시보건환경연구원보, 39:31~43, 2003.

16. 조정희, 김도훈, 성낙선, 오미현, 강인호, 심영훈, 김은경, 조창희, 지선경, 이춘길, 석명주, 김현주, 송용섭, 오준석, 원도희, 명승운, 김남재 : 한약재 유해물질 모니터링 사업(I). 식품의약품안전청연구보고서, 4:567~582, 2000.
17. 정래석, 신동우, 심연, 이진하, 김세은, 주인선, 강숙경, 김근희, 김혜정, 허옥순, 방옥균 : 유통한약재의 유해중금속 함유량 모니터링. 식품의약품안전청연구보고서, 6:694~704, 2002.
18. 정래석, 신동우, 이진하, 김세은, 주인선, 강숙경, 허옥순, 신현수 : 유통한약재의 유해중금속 함유량 모니터링. 식품의약품안전청연구보고서, 7:529~537, 2003.
19. 김종욱, 최호영, 조정희, 김도훈, 강인호, 심영훈, 김은경 : 한약재 유해물질 모니터링 사업(I). 대한본초학회지, 17(2):235~245, 2002.
20. 이승훈, 최호영, 박창호 : 한약재내 중금속 함량분석 및 물세척 효과. 한국생물공학회지, 18(2):90~93, 2003.
21. 박종우 : 식품원료용 수입생약재 중금속 모니터링. 식품의약품안전청연구보고서, 9:948~949, 2005.
22. 유인실, 홍윤정 : 식품원료 약용식물의 중금속 분석. 서울시보건환경연구원보, 42:62~71, 2006.