

한약재 혼용농산물에 대한 아황산염류 함유량 조사

경동농수산물검사소 한약재검사팀

한창호 · 박건용 · 김화순 · 조해전 · 박양순 · 이춘영 · 최병현 · 김명희

Survey on the Contents of Sulfite for the Agricultural products used Herb medicines

Herb Medicine Inspection Team

**Chang-ho Han, Geon-yong Park, Hwa-soon Kim, Hae-jeon Cho,
Yang-soon Park, Chun-young Lee, Byung-hyun Choi, and Myung-hee Kim**

Abstract

This study was carried out to survey to the contents of sulfite in agricultural products which were generally used herbal medicines. Samples were 605 domestic and 91 imported products collected in Kyung-dong market from Jan. to Aug. in 2001. Sulfite was determined by Optimized Monier-Williams method..

1. Of the 696 samples, 17 cases(2.4%) exceed the regulatory guidance of sulfite.
2. In domestic samples, 10 cases(1.7%) were unsuitable for the regulation. Otherwise, 7cases(7.7%) were imported samples.
3. According to sample parts, 9 cases(6.4%) in 140 root samples, 6 cases(2.7%) in 221 fruit samples and each 1 case in grasses and others exceeded the regulatory guidance, respectively.

Key words : sulfite, agricultural products, herb medicines.

서론

수입자유화와 농산물 개방으로 인하여 중국 등 여러 나라에서 생산되는 농산물의 수입이 증가하는 만큼 이에 대하여 중금속, 잔류농약, 첨가제, 환경호르몬 등에 대한 식품 안전성 관리 요구가 증가하고 있다.

첨가제로서의 아황산염류는 식품의 갈변 방지, 방부, 항산화 및 환원, 표백 효과 등의 목적으로 건조식품에 사용하여 왔으며, 이외에도 식품의 가공보조제 등으로 사용되고 있다^{1,2)}. 이러한 목적으로 사용할 수 있는 아황산염류 제제는 메타중아황산칼륨(Potassium

metabisulfite), 무수아황산(Sulfur dioxide), 결정아황산나트륨(Sodium sulfite), 무수아황산나트륨(Sodium sulfite anhydrous), 산성아황산나트륨(Sodium bisulfite), 차아황산나트륨(Sodium hydro-sulfite) 등 6종으로 그 독성이 보고^{3,4,5)}되면서 우리나라에서도 이에 대한 규제가 이루어지고 있다. 아황산염류의 독성은 보고에 의하면 사람의 경우 1g으로는 아무런 장애가 없으나 4-6g으로는 심한 설사 또는 순환기 장애를 초래한다⁶⁾. 아황산염류는 환원력이 매우 강한 아황산을 만들어 이것이 황산으로 산화될 때 착색물을 환원시켜 강한 표백작용을 나타내기도 하고 polyphenol

oxidase, peroxidase 및 thiamine-dependent enzyme 등 많은 enzyme의 활성을 억제하며 이중 특히 enzymatic browning의 원인이 되는 polyphenol oxidase의 inhibitor로 작용하여 갈변현상을 억제하는 것으로 알려져 있어서 아황산염류가 유해한 성분으로 알려짐에도 불구하고 상품의 질을 높이는 목적으로 사용될 우려가 있다^{1,2,7,8}. 미국 FDA 규정에 의하면 SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₃, NaHSO₃, K₂S₂O₅는 GRAS (Generally recognized as safe) 품목에 속하나, 이들 화합물에 의하여 Thiamine은 파괴되므로 이를 주체로 하는 식품에는 사용할 수가 없다⁹. FAO/WHO에서는 아황산염류의 ADI(acceptable daily intake)를 0.7 mg/kg body weight로 정하고 GRAS 목록에 수재하였으나 소비자들의 불평과 부작용 등에 의하여 그 안전성을 재검토하고 사용상 주의를 경고하였으며, 특히 10ppm 이상일 경우 포장에 표기하도록 하는 규정을 만들었다¹⁰.

한약재 또는 식품으로 사용되는 농산물의 안전성관리 는 사용 용도가 결정되지 아니한 생산 재배 및 유통 초기 단계에서는 농산물로 분류되어 식품위생법에 의해 규제가 이루어지나 용도가 질병 치료 목적으로 사용되는 경우에는 한약재로 분류되어 약사법에 의해 규제가 이루어지고 있으며, 식품의약품안전청 고시에 의한 한약재의 표백제시험은 식품공전의 일반시험법 중 아황산, 차아황산 및 그 염류의 정량시험법인 모니어-윌리엄스변법¹¹에 준하여 실시하게 되어 있다. 현재까지 아황산염류의 측정법으로는 여러 가지 방법이 보고되어 있으며, AOAC에서는 식품이나 음료 중의 아황산염을 측정하는데 Differential Pulsed Polarographic method, Optimized Monier-Williams method, Flow Injection Analysis method, Ion Exclusion Chromatography method 등을 소개하고 있다¹². 따라서 본 실험은 전국 한약재의 70%가 유통되는 경동약령시장에서 한약재로 흔히 쓰이는 혼용농산물에 대한 아황산염류의 함량분석과 동시에 국내산과 수입산의 안전성을 비교하여 혼용농산물에 대한 아황산염류의 사용실태를 조사함으로써 한약재 혼용농산물 기준 설정에 대한 기초 자료를 제공하고 보다 안전한 혼용농산물이 유통될 수 있게 하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용된 검체는 2001년 1월부터 8월까지 경동약령시장에서 판매되는 국내산 및 수입산 혼용농산물 구기자 외 87종 696건에 대하여 아황산염류 함량을 조사하였다(Table 1).

검체 중 혼용농산물의 분류를 살펴보면 Fruits 221건, Grasses 201건, Roots 140건, 기타 134건이며, 산지별로는 국내산이 605건, 수입산이 91건이었으며, 월별 검사 현황은 Table 2와 같았다.

2. 방 법

시료를 분쇄한 후 50g을 정확히 취하여 식품공전의 모니아윌리엄스 변법장치에 의하여 실험하였다.

$$\text{이산화황(mg/kg)} = 320 \cdot V \cdot f / S$$

$$V = 0.01N \text{ NaOH Sol.의 소비량}$$

$$f = 0.01N \text{ NaOH Sol.의 역가}$$

$$S = \text{검체량(g)}$$

$$0.01 N \text{ NaOH Sol. } 1\text{ml} = 320\mu\text{g SO}_2$$

Table 1. Classification of samples for survey

	Fruits*	Grasses***	Roots**	Others****	Total
Domestic	196	170	131	108	605
Imported	25	31	9	26	91
Total	221	201	140	134	696

* : Fructus(과실류)

** : Radix(근류), Rhizoma(근경류), Tuber(괴경식물)

*** : Herbae(초류), Lignum(목류)

**** : Flos(꽃류), semen(종자류), mushroom(버섯류), 기타

Table 2. Number of samples for the sulfite test according to the month.

Samples	Month								Total
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	
Fruits	30	37	35	23	14	22	36	24	221
Roots	16	17	18	14	16	21	24	14	140
Grasses	19	20	19	25	23	21	46	28	201
Others	11	14	20	14	19	16	30	10	134
Total	76	88	92	76	72	80	136	76	696

결과 및 고찰

1. 혼용농산물에 대한 종류별 아황산염류 함유량조사

수거된 혼용농산물에 대하여 검체별 아황산염류를 조사한 결과는 Table 3과 같았다.

구기자 외 87종 696건의 혼용농산물에 대하여 아황산염류를 조사한 결과 12종 17건(2.4%)에서 아황산염류가 기준치 30ppm 이상을 나타냈으며, 특히 구기자(26.6%), 산약(66.6%), 연자육(50.0%) 등이 부적율이 높았고, 그 외 골담초, 지각, 행인, 당귀, 둥글레, 백작약, 우슬에서도 아황산염류가 기준 이상으로 검출되었

으나 검사 건수가 적은 시료는 아황산염류에 대한 노출 위험도를 평가하기가 어려웠다.

2. 분류별, 산지별 아황산염류 함량 조사

검체를 분류하여 아황산염류 함량을 조사한 결과는 Table 4와 같았다.

검체의 부위에 따라 아황산염류의 함유량이 달라지는 것은 아니지만 전체 696건에 대하여 평균 17.7ppm의 아황산염류 함량을 보였으며, 아황산염류 함유량 검사 적합한 검체에 대한 부위별 평균 아황산염류 함유량은 Fruits 9.4ppm, Roots 12.1ppm, Grasses 12.7ppm, Others 7.8ppm으로 나타났다. 부적합 검체의 경우 아

Table 3. Results of survey on sulfite contents for the samples.

Sample name	Number of sample	Over the Regulation (%)	Sample name	Number of sample	Over the Regulation (%)	Sample name	Number of sample	Over the Regulation (%)
Puerariae Radix	16		Menthae Herba	2		Ginkgo Fructus	16	
Chrysanthemi Flos	6		Ginkgonis Semen	1		Epimedii Gerba	1	
Persimmon Folium	1		Paeoniae Radix	2	1 (50.0)	Coicis Semen	5	
Glycyrrhizae Radix	16		Atractylodis Rhizoma Alba	19		Leonuri Herba	10	
Osterici Koreani Radix	2		Rubi Fructus	15		Artemisiae Capillaris Herba	29	
Xingiberis Rhizoma	1		Adenophorae Radix	1		Pterocarpus Soutalinus	2	
Castanaee Semen	19		Crataehi Fructus	14		Pinus Koyaiensis	4	
Rehmanniae Radix	1		Corni Fructus	6		Zanthoxyli Fructus	3	
Cassiae semen	32		Rhizoma	3	2 (66.6)	Aurantii Fructus	7	1 (14.3)
Cinnamomi Cortex	15		Zanthoxyli Fructus	2		Hoveniae Semin Cum F.	8	
Sophorae radix	1		Zanthoxylum piperitum	1		Anemarrhinae Rhizoma	1	
Caraganae sinica	1	1 (100)	Zanthoxyli Cortes	1		Ponciri Fructus	4	
Trichosanthis Semen	1		Saururus Chinensis	8		Fraxini Cortex	6	
Agastachis Herba	4		Mori Folium	5		Plantaginis Semen	1	
Lycii Frutus	15	4 (26.6)	Mori Ramulus	2		Xanthii Fructus	6	
Chrysantheemi Siberici	5		Perillae Herba	1		Atractylodis Rhizoma	1	
Platycodi Radix	2	2 (100)	Cimieifugae Rhizoma	1		Cnidii Rhizoma	2	
Raphani Semen	2		Angelica Uitilies	5		Gardeniae Fructus	6	
Green Tea	6		Magnoliae Flos	3		Cichorium Intybus	14	
Actinedia Fructus	2		Artemisiae Arhyi Herba	4		Brassica oleracea L.	4	
Angelicae Higantis R.	25	1 (4.0)	Leguminous Fructus	15		Alismatis Rhizoma	1	
Zizyphi Fructus	41		Nelumbinis Semen	2	1 (50.0)	Taraxaci Herba	2	
Eucommiae Cortex	30		Ganoderma	27		Polygoni Multiflori Radix	3	
Polygonati Rhizoma	7	1 (14.3)	Acanthopanax Root-Bark	34		Kalopanax Cortex	1	
Liriopis Tuber	7		Schizandrae Frutus	45		Carthami Flos	2	
Hordei Fructus Germinatus	1		Galla Rhois	1		Carthami Semen	6	
Chaenomelis Fructus	13		Piperis Nigri Fructus	6		Astragali Radix	6	
Moutan Cortex Radicis	2		Achyranthis Radix	4	1 (25.0)	Armeniacaee Semen	1	1 (100)
Akebeae Caulis	2		Corn Hair	1		Ulmi Cortex	13	
Ginseng Radix Palva	4	1 (25.0)						

Table 4. Sulfite contents for the sample tested according to the classification.

Samples	Number of samples	Only less than regulation samples(ppm)	Average contents of sulfite (ppm) for all.
Fruits	221	9.4	19.6
Roots	140	12.1	29.3
Grasses	201	12.7	13.1
Others	134	7.8	9.0
Total	696	10.6	17.7

황산염류 함량이 높아 전체 평균값에 영향을 준 것으로 생각된다. 부적합 검체를 제외하면 대부분 비슷한 아황산염류의 함량을 보였다. 각 검체 부위별 평균 아황산염류 함유량을 살펴보면 Fruits(19.6ppm), Roots(29.3ppm), Grasses(13.1ppm) 및 기타(9.0ppm)와 같았는데, Fruits와 Roots에서 아황산염류가 다른 종류보다 높게 조사되었으며, 특히 Roots의 아황산염류 함량 조사 결과 중국산 산약 등 일부 특정 검체에서 아주 높은 수치의 아황산염류가 검출되어 Roots의 평균 아황산염류 함량이 높게 나타났다.

산지 및 부위별 아황산염류 부적합 현황은 Table 5. 6. 7과 같다.

전체 검체 696건(국내산 605건, 수입산 91건)중 17건(2.4%)이 아황산염류 함유량이 기준치(30ppm)보다 높았으며, 국내산 혼용농산물이 605건중 10건(1.7%)

Table 5. Results of the test for sulfite contents in the agricultural products used Herb medicines according to the classifications. (Numbers)

National	Result	fruits	Grasses	Roots	Others	Total
Domestic	Less than regulation	195	169	123	108	595
	Over the regulation	1	1	8	.	10
Imported	Less than regulation	20	31	8	25	84
	Over the regulation	5	0	1	1	7
Total	Less than regulation	215	200	131	133	679
	Over the regulation	6	1	9	1	17

Table 6. Rate of Over the Regulation for the survey on sulfite contents in the agricultural products used Herb medicines according to the classifications

	Fruits	Grasses	Roots	Others
Over the Regulation rate(%)	3.2	0.5	6.4	1.5

였으며, 수입산 혼용농산물이 91건 중 7건(7.7%)이 기준치보다 높았다.

부위별로 보면 국내산은 Roots가 131건 중 8건(6.1%), 수입산은 Fruits(20.0%), Roots(11.1%)가 높았으며 Grasses와 Others는 상대적으로 아황산염류 함량이 낮은 것으로 조사 결과를 보였다(Table 5). 부위별 아황산염류 부적합율을 비교해보면 Roots(6.4%), Fruits(3.2%), Others(1.5%), Grasses(0.5%)으로 나타났다(Table 6). 이는 Roots와 Fruits는 수분 함량이 상대적으로 많아 건조 시 부패나 변질이 되기 쉬운 종류가 많은데, 건조방법이나 건조 시 사용하는 연료에 의해 아황산염의 함량이 높아질 수 있다고 보고 된 바 있다¹⁵⁾.

국내산 혼용농산물의 아황산염류 평균 함량은 17.7ppm 이었고 수입산은 22.7ppm으로 나타났는데, 이는 일부 부적합 검체의 아황산염류 함량이 높아 전체 평균에 영향을 줄 정도로 높아 실제적인 평균 아황산염류 함유량은 Table 7에 나타난 양보다 더 적은 것으로 조사되었다. 아황산염류 함량의 범위를 보면 국내산이 0~940.8ppm, 수입산이 0~1453.3ppm으로 조사되었다(Table 7).

월별 아황산염류 함량을 분석해보면 한약재용 혼용농산물 중 Fruits는 3월에 아황산염류 함유량이 높게 검출되었으며, Roots는 기온이 높아지는 6월, 7월, 8월에 높게 검출되었음을 Fig. 1에서 보는 바와 같이 알 수 있으나, 이는 부적합으로 판정된 일부 검체의 함유량이 높아 전체적인 월별 결과에 영향을 미치기도 하였지만 부위별 검체 종류에 따라 계절별로 보관상의 어려움이나 건조하기 어려운 특성이 있기 때문으로 생각된다.

김 등¹³⁾의 연구 조사에 의하면 ILC(Ion Liquid Chromatography)법과 적정법의 결과가 검체에 따라 유의한 차이를 보이고 있다고 보고한 바 있는데, 이는 수증기 증류 후 0.01N-NaOH로 적정하는 경우 sulfate만이 아니라 NaOH를 소비하는 다른 물질도 증류

Table 7. Sulfite contents analysis to the agricultural products used Herb medicines according to the product area. (ppm)

	Domestic	Imported
Average	17.7	22.7
Range	0~940.8	0~1453.3

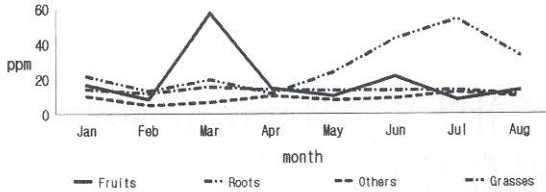


Fig. 1. Average amount of the sulfite contents for the samples tested according to the month.

시 함께 나올 수 있으며, 이에 대한 검증이 필요하다고 보고한 바 있다. 또한 검체의 자연 함유 아황산염류에 대하여 더 자세한 조사 연구가 필요한 것으로 보인다. 1999년 황 등¹⁴⁾의 조사에 의하면 국내산 혼용농산물이 476건 중 30건(6.3%), 수입산 혼용농산물이 64건 중 6건(9.4%)에서 아황산염류가 기준치보다 높았는데, 2001년에 조사한 혼용농산물의 아황산염류 함량과 비교해보면 국내산은 595건 중 10건(1.7%), 수입산은 91건 중 7건(7.7%)으로 2001년도가 낮았는데, 이는 경동 약령시장에서 판매중인 한약재용 혼용 농산물에 대하여 지속적인 안전성 검사를 실시하고 있어 혼용농산물 생산자 및 판매자들의 식품 안전성에 관한 의식 수준 향상과 더불어 한약재의 유해물질검사에 대한 검사 강화 효과가 있는 것으로 판단된다.

결 론

경동 약령시장에서 유통되는 혼용농산물 구기자 외 87종 696건의 검체에 대하여 아황산염류 함유량을 조사한 결과는 다음과 같았다.

1. 검체의 구성은 국내산이 605건(86.9%), 중국산이 70건(10.1%), 북한산이 14건(2.0%), 기타 17건(2.4%)이었으며, 혼용농산물의 아황산염류 함량 조사 결과 총 696건 중 17건(2.4%)이 기준치를 초과하였다.
2. 국내산 605건 중 10건(1.7%), 수입산 91건 중 7건(7.7%)이 기준치를 초과한 것으로 조사되어 수입산 혼용농산물이 국내산 혼용농산물보다 4배 이상 부적합률이 높은 것으로 조사되었다.
3. 검체 부위별 부적합현황을 살펴보면 Fruits 221건 중 6건(2.7%), Roots 140건 중 9건(6.4%), Grasses 201건 중 1건(0.5%), Others 134건 중

1건(0.7%)으로 나타났다.

4. 아황산염류의 함량은 국내산은 0~940.8ppm, 수입산은 0~1453.3ppm의 함량 범위를 보였다

References Cited

1. Rpberts. A.C. and Mcweeny. D.J : The Rses of Sulfur Dioxide in the Food Industry. J.Fd. Technol. 7 : 221 (1972).
2. Talor. S.L., Hifley, N.A. and Bush. R.K. : Sulfites in Foods. Advances in Food Research. 30 : 1(1986).
3. United States Patent. US 5-830-522 (1998).
4. Vena., G.A., Foti, C. and Angelini, G. : Sulfite contact allergy. Contact Dermatitis 31 : 172 (1994).
5. Pambor, M. : Contact Dermatitis Due to Ammonium Bisulfite in a Bleaching Cream. Contact Dermatitis, 35 : 48 (1996).
6. 조제선, 조무제, 하봉석 : 식품 첨가물. 집현사 서울, p92-96 (1991).
7. 김명희 외 : ILC를 이용한 과일 및 채소류중의 아황산염류 자연함량 측정. 서울특별시보건환경연구원보 23 : 57 (1987).
8. Sutenberg. A. J., : Fd. Cosmet, Toxicol 8 : 368 (1970).
9. 김창환, 문영덕, 양중범 : 식품분석. 고문사, 서울, p268-272 (1996).
10. 식품첨가물공전 : 식품의약품안전청, p237 (1998).
11. Monier-Williams. G.W. : Analyst 52 : 415 (1927).
12. AOAC : AOAC Official Methods of Analysis secs 987.04, 987.28-987.30 (1995).
13. 김진곤, 김유경 : 생약중의 아황산염류 분석. 서울특별시보건환경연구원보 34 : 61 (1998).
14. 황인숙, 이명숙, 조해전, 한선영 : 한약재 혼용 농산물의 유해물질 조사 연구. 서울특별시보건환경연구원보. 35 : 68 (1999).
15. 전창희 : 무허가, 비위생 가공건어물, 조미김의 문제. 현대해양. 206, 30-33 (1987).