

한약재중의 아황산염류 분석에 관한 연구

한약재검사팀

이 명 숙 · 황 인 숙 · 조 해 전 · 한 선 영 · 최 병 현 · 배 청 호 · 김 명 희

A Study on Sulfites in Herb Drugs

Herb Medicine Inspection Team

Myung-sook Lee, In-sook Hwang, Hae-jeon Cho, Sun-young Han,

Byung-hyun Choi, Chong-ho Bae, and Myung-hee Kim

Abstract

This study was performed to investigate the contents of sulfite in herb drugs(Lycium Frurt, Schizandra Fruit and Polygonatum Rhizome). 30 cases of experimental subjects were collected in Kyung dong Market, some of which were from China. Sulfites of them were determined by Monier-Williams method. 25% H₃PO₄ was substituted for poisonous 4N-HCl as the reductant.

The results were as follows:

1. Mean value of sulfite contents in Lycium Fruit was 74.4ppm. The lowest value was 23.7ppm, which was from Chung-yang Chungcheung areas.
2. Mean value of sulfite contents in Polygonatum Rhizome was 169.9ppm. The highest value was 404.8ppm, which was from China.
3. In the 3 kinds of herb drugs, Schizandra Fruit showed the lowest value, 0~33.6ppm.
4. The lineality($r=0.999$) was good in using of 25% H₃PO₄ method, but the recovery rate was below 80%.

緒 論

현재 가공식품에는 많은 종류의 식품 첨가물이 품질 개량이나 보존성의 증진 등 여러 목적으로 사용되고 있으며, 시판되고 있는 대부분의 가공식품 중에는 식품첨가물이 한 종류 이상 함유되어 있는 실정이다. 식

품첨가물 중 인류의 오랜 식생활 속에서 이미 안전성이 확보된 천연물에 비해 화학적 합성품은 합성과정에서 위험한 불순물이 혼입될 위험성이 있기 때문에 가공식품을 생산하거나 소비하는 국가에서는 어느 나라나 식품첨가물의 종류와 사용기준을 법으로 규제하고 있다. 특히 최근에는 식품의 안전성확보에 대한 소비자의 욕구가 증대함에 따라 규제가 강화되고 있는 실

정이다.

이러한 식품첨가물 중 아황산염류는 식품의 변질과 부패 방지, 표백, 갈변 방지 및 항산화 등의 목적으로 많이 사용되고 있으며, 아황산염류 제제로는 무수아황산(sulfur dioxide, SO_2), 결정아황산나트륨(sodium sulfite, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 무수아황산나트륨(sodium sulfite anhydrous, Na_2SO_3), 메타중아황산칼륨(potassium metabisulfite, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 산성아황산나트륨(sodium bisulfite, NaHSO_3), 차아아황산나트륨(sodium hydrosulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 등 6종이 있다¹⁾. 그러나, 이들에 대한 독성이 보고되면서 미국에서는 농도가 10ppm을 넘으면 반드시 식품포장에 명기하도록 하고 있고, 우리나라도 1986년부터 보사부고시 제 86-40호로 참깨, 두류, 서류, 과일류 및 채소류 등에 대해서는 금지하고 다른 식품들도 식품별로 일정농도(20~5000ppm)를 넘지 않도록 규제하고 있다²⁾.

한편, 국내에서 유통되고 있는 한약재에 대한 표백제로서의 아황산염류의 규제는 식품의약품안전청(KFDA)에서 마련한 식약청고시 제 1998-95호(1998. 10. 2)에 의거하여 1999년부터 시행하고 있는데, 같은 외 40종의 수입한약재를 대상으로 아황산염류가 검출되어서는 안되며 다만 10ppm미만은 불검출로 보고 있다.

현재까지 아황산염류의 측정법으로는 여러가지 방법이 보고되고 있으며, AOAC에서는 식품이나 음료 중의 아황산염을 측정하는데 Differential Pulsed Polarographic method, Optimized Monier-Williams method, Flow Injection Analysis method, Ion Exclusion Chromatography method를 소개하고 있다³⁾. 식약청고시에 의한 한약재의 표백제시험은 식품공전의 일반시험법 중 아황산, 차아황산 및 그 염류의 정량시험법인 모니어-윌리엄스변법에 의해 실시하게 되어 있다⁴⁾.

그러나, 현재 시중에서 유통되는 한약재들은 식품과 마찬가지로 보존효과와 갈변으로 인한 상품가치의 저하를 막기 위하여 아직도 상당량의 아황산염류를 사용하고 있는데, 국내외의 대다수의 논문은 실험대상이 식품 및 음료에 대한 것일뿐 한약재에 대한 아황산염류의 실태보고서⁵⁾는 미미한 실정이다.

이에 저자들은 국내 유통 한약재 중 식약청고시

(1998-95호)에는 수재되어 있지 않으나 1999년 검사 결과 아황산염이 검출된 구기자, 황정(등글레), 오미자를 대상으로 모니어-윌리엄스변법을 이용한 아황산염류의 측정방법을 연구 검토하고, 농산물로도 혼용되고 있는 이들 한약재의 기준설정에 참고자료를 제공하고자 본 연구를 시도하였다.

材料 및 方法

1. 실험재료

1999년 하반기에 경동시장에서 수거한 구기자 10건, 황정 10건, 오미자 10건을 사용하였으며 국산과 수입산을 함께 실험하였다.

2. 시약 및 장치

실험에 사용한 phosphoric acid, hydrogen peroxide, ethanol, hydrochloric acid, 0.01N-sodium hydroxide 표준액은 특급시약을 사용하였으며, 증류수는 water purifier(ELGA사)를 통과한 초순수를 이용하였다. Monier-Williams법에 이용된 기구는 AOAC official method 990.28³⁾에 나오는 것을 제작하여 이용하였다.

3. 검량선 작성

Sodium sulfite anhydrous를 표준품으로 사용하여 sulfur dioxide로서 30ppm, 100ppm, 300ppm을 만든 후 20ml씩 취하여 모니어-윌리엄스변법에 따라 시험한 후 0.01N NaOH로 적정하였다.

4. 실험방법

각 검체를 블렌더로 갈아 가루로 하여 식품공전 일반시험법(보존료시험법)⁴⁾중의 아황산, 차아황산 및 그 염류의 정량시험법 중 모니어-윌리엄스변법⁴⁾에 따라 시험하였다.

○ 모니어-윌리엄스변법

- 플라스크에 물 400ml를 넣고 분액깔대기에 4N HCl을 넣어둔다. 냉각기에 물을 공급한 다음 0.01N NaOH로 황색이 될 때를 종말점으로 하여 적정한 3% H_2O_2 30ml를 수기에 넣고 환류냉각기 끝에 관을 통해 연결되도록 장치하고 가스주입관을 통해 질소가

스를 통과시킨다. 15분 후에 검체 50g을 5% ethanol 100ml와 분쇄 혼합하여 신속하게 주입하고 4N HCl을 넣고 1시간 45분 동안 가열한다. 수기를 빼내고 마이크로뷰렛을 써서 0.01N NaOH로 20초이상 지속되는 황색이 될 때까지 적정하여 이산화황의 양을 산출한다.

○ 25% 인산 대체방법

- 모니어-윌리엄스변법의 4N-HCl을 25% 인산으로 대체하여 시험을 시도하여 아황산나트륨의 검량선과 회수율 아울러 시간에 따른 경시변화를 관찰하였다.

5. 회수율 측정

아황산나트륨 표준액 20ml을 20g의 검체에 가한 후 각각의 실험방법(4N-염산, 25%인산)으로 분류하여 얻은 포집액을 0.01N NaOH로 20초이상 지속되는 황색이 될 때까지 적정하여 회수율을 정하였다.

結果 및 考察

구기자(Lycium Fruit)는 자양강장제로서 해열, 허약, 안질, 당뇨 등에 쓰이고, 오미자(Schizandra Fruit)는 강장, 진해약으로, 황정(Polygonatum Rhizome)은 충충갈고리등글레, 진황정의 뿌리줄기를 그대로 또는 외피를 벗겨 쥔 것으로 자양강장약, 허약증의 개선에 쓰이고 있다^{6,7)}.

아울러 이들은 흔히 기호식품으로도 널리 사용되며 민간에서 차, 과실주 등의 재료로 응용되고 있는 실정이다.

일반적으로 아황산염류는 환원력이 매우 강한 아황산이 황산으로 산화될 때 착색물을 환원시켜 강한 표

백작용을 나타내며, 특히 enzymatic browning을 조절하는 polyphenoloxidase의 inhibitor로 작용하여 갈변현상을 억제하는 것으로 알려져 있다. 아황산염류의 독성은 식품에 따라 첨가된 아황산염류의 종류, 유리속도 및 농도에 따라 다르나 일반적으로 단백질 중의 S-S기와 가역적으로 반응하여 -SH기 및 Sulfon기로 전환되면서 일어나는데, 생체내에서 산화되어 황산염 또는 이산화유황을 유리해서 소화관점막을 자극함으로써 구토, 체중감소, 위출혈등의 현상을 나타낸다. 기관지천식환자들은 피부발진·발작등을 일으키고 심할 경우 사망할 수도 있는데 이러한 아황산염류의 유해성은 combined-SO₂에 비해 free-SO₂의 경우가 더욱 심한 것으로 알려져 있다⁸⁻¹²⁾.

총아황산측정법으로 1920년대 개발된 모니어-윌리엄스법¹³⁾은 현재까지도 개선된 변법들이 소개되고 있다. Tanner¹⁴⁾는 모니어-윌리엄스법의 염산 대신 2M H₃PO₄/methanol용액을 사용하고 반응시간을 30분으로 하였으며, Rankine은 인산 수용액을 썼는데 50%까지 농도를 증가시켰다^{15,16)}. 여기서 산의 역할은 실험검체와 결합된 bound-SO₂상태의 이산화황을 유리시키는 것이다. 모니어-윌리엄스변법에 쓰이는 염산은 유리 SO₂외에 기타 다양한 염과 결합된 SO₂의 가수분해 목적으로 쓰이는데¹⁷⁾ 염산중에 들어있는 염소가스는 생체조직에 대하여 자극, 부식작용을 일으키며 내복하면 소화관의 염증을 일으켜 구갈, 구토 등을 야기한다. 그러므로, 저자들은 일본의 식품위생시험법 중 표백제(아황산)시험법이나 앞에서 언급한 Tanner나 Rankine, 김 등¹⁰⁾의 논문에서 사용한 인산으로 이산화황 검출방법을 시도하였다.

검량선작성은 표준품으로 사용한 무수아황산나트륨(sodium sulfite anhydrous, Na₂SO₃)을 각각 30,

Table 1. Determination of Sulfite Contents in Herb Drugs.

Name	Domestic			Foreign			Total		
	case	Range*	Mean	case	Range	Mean	case	Range	Mean
Lycium Fruit	10	23.7~118.7	74.4	-	-	-	10	23.7~118.7	74.4
Polygonatum Rhizome	7	34.2~267.8	147.7	3	99.2~404.8	221.5	10	34.2~404.8	169.9
Schizandra Fruit	8	6.9~33.6	16.4	2	0.0~4.8	2.4	10	0~33.6	13.6

* : unit(ppm)

Table 2. Distribution of Recovery Rate of Sodium Sulfite Anhydrous in Spiked Herb Drugs

4N-HCl	add(mg)	found(mg)	recovery rate(%)
	3.027	2.982	98.5
	3.027	3.053	100.8
	3.027	2.851	94.2
mean		2.947	97.8
SD		0.102	3.379
25% H ₃ PO ₄	add(mg)	found(mg)	recovery rate(%)
1회	3.027	1.873	61.9
2회	3.027	2.140	70.7
3회	3.027	1.873	61.9
mean		1.962	64.8
SD		0.099	5.077

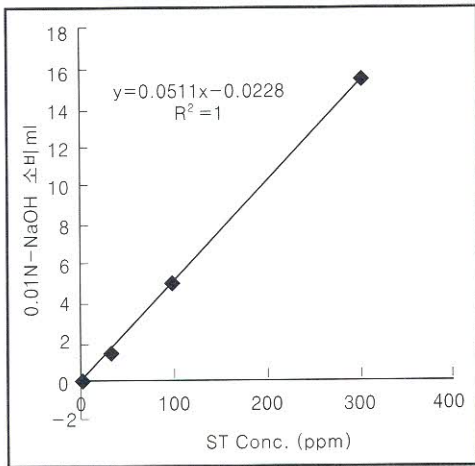


Fig. 1. The Calibration curve of sodium sulfite anhydrous standard solution.

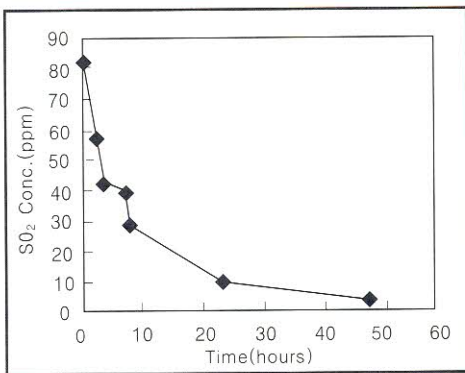


Fig. 2. The Variation in the sulfite concentration of sodium sulfite anhydrous standard soln. by time.

100, 300ppm으로 하여 0.01N-NaOH 소비 ml을 측정 한 결과 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다.

표준액의 농도에 따른 검량선은 $r=0.999$ 로 거의 직선성에 가까웠으며 무수아황산나트륨은 AOAC method의 회수율에 사용된 sod. hydroxymethylsulfonate³⁾와 달리 시간에 따라 이산화황의 양이 변화되는 것에 착안하여 시간에 따른 경시변화 또한 관찰하였으며 이것에 대한 결과는 Fig. 2와 같이 나타났다. 표준액으로 조제한 후 4시간이 경과한 시점에서부터 50%이하로 그 양이 현저히 감소하였다. 계속하여 두 종류의 산(염산, 인산)에 의한 이산화황의 회수율을 검토한 결과는 Table 2와 같다. 보통 아황산염류에서 이산화황으로 가수분해되는 반응은 온도와 pH에 의해 영향을 받는데¹⁷⁾ 강전해질인 염산에 비하여 상대적으로 해리항수가 낮은 인산은 pH가 3~4로 이런 차이로 인하여 회수율이 낮은 것으로 추측된다.

한편 모니어-윌리엄스변법에 의해서 측정 한, 유통중에 있는 구기자, 황정, 오미자등에서 검출된 이산화황의 양은 Table 1과 같다. 국내산 구기자에서는 이산화황이 23.7~118.7ppm 검출되었고 황정에서는 34.2~267.8ppm이었다. 오미자를 제외한 구기자, 황정에서는 모두 20ppm이상으로 같은 40종에 적용되는 식품의약품안전청고시의 기준을 초과하였다. 따라서 구기자, 황정의 경우 현재로서는 표백제 적용 한약재에 속하지는 않으나 향후 기준설정 필요성과 아울러 한약자체가 가지고 있는 총아황산염류의 자연함량에 대한 연구도 수반되어야 할 것으로 사료된다.

結 論

경동 약령시장에서 한약재로 쓰이는 구기자, 오미자, 황정을 각각 10건씩 국산, 중국산, 산지별로 다양하게 수집하여 이산화황 검출을 시도한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 3종류의 한약재의 검출 범위는 구기자(23.7~118.7ppm), 오미자(0~33.6ppm), 황정(34.2~404.8ppm)으로 나타났다.
2. 현재 식품의약품안전청고시의 기준에 의하면 같은 40종의 경우 불검출(10ppm이하)이고, 식품공전의 경우 20~500ppm인데 반해 거의 대부분 20ppm을 초과하였고 100ppm을 초과하는

것도 10개 이상이었으며, 중국산 황정의 경우는 404.8ppm에 이르렀다.

3. 산의 대체효과를 알아보기 위해 인산으로 변환을 시도한 결과 아황산나트륨의 검량선의 경우 $r=0.999$ 로 직선에 가까웠으나 그 회수율이 Moirer-Williams의 97%에는 미치지 못하였고 80%이하로 나타났다.

參 考 文 獻

- 1) 식품등의 규격 및 기준 : 보건사회부, p222 (1986)
- 2) 식품첨가물공전 : 식품의약품안전청, p237 (1998)
- 3) AOAC : AOAC Official Methods of Analysis, secs 987.04, 987.28-987.30 (1995)
- 4) 식품공전 : 한국식품공업협회, p1124-1125 (1999)
- 5) 김진곤 외 : 생약중의 아황산염류 분석, 서울특별시보건환경연구원보 34 : 61 (1998)
- 6) 대한약전 제7개정 해설서 : 한국약학대학협회의약전분과회, 문성사, p1034, 1078, 1116 (1998)
- 7) 생약학 : 한 대석, 동명사, p277, 290 (1988)
- 8) Talor, S.L., Higley, N. A. and Bush, R. K. : Sulfites in Foods, Advances in Food Research.30 : 1 (1986)
- 9) Barnett, D. : Sulfites in Foods : Their Chemistry and Analysis, Food, Tech. Australia. 37 :503 (1985)
- 10) 김명희 외 : ILC를 이용한 과일 및 채소류중의 총 아황산염류 자연함량 측정, 서울특별시보건환경연구원보 23 : 57 (1987)
- 11) Sutenberg, A. J. : Fd. Cosmet, Toxicol 8 : 369 (1970)
- 12) 김갑수 외 : 건조식품 중의 아황산염 사용 실태 조사, 서울특별시보건환경연구원보 22 : 64 (1986)
- 13) Monier-Williams, G. W. : Analyst 52 : 415 (1927)
- 14) Tanner, H. : Mitt. Geb. Lebensmittelunters, Hyg. 54 : 158 (1963)
- 15) Charls, R. W., Daniel, H. D., Frank, L. J. JR. and Thomas, F. : Reevaluation of Monier-Williams Method for Determining Sulfite in Food, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69(1) : 3 (1986)
- 16) Fujita, K., et al. : Z. Lebensm. Unters. Forsch. 168 : 206 (1979)
- 17) Jonathan, W. D., Hoon Ge, Ebert, F. J. Magnuson, J. M. and Ogawa, M. K. : Determination of Sulfur Dioxide in Grapes and Wines, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69(1) : 5 (1986)