

## 한약재중 이산화황 함량 분석

한약재검사팀

고속경 · 승현정 · 유인실 · 김화순 · 박노운 · 강희곤

## Determination of Sulfur Dioxide in Herb Drugs

*Herb Medicine Inspection Team*

Suk-kyung Ko, Hyun-jeung Seung, In-sil Yu, Hwa-soon Kim,  
Noh-woon Park, and Hee-gon Kang

### Abstract

This study was carried out to investigate sulfur dioxide in herb drugs.(Puerariae Radix, Lycii Fructus, Platycodi Radix, Dioscoreae Rhizoma, Mori Radicis Cortex, Nelumbo Seed, Paeoniae Radix, Remotiflori Radix, Astragali Radix, Polygonatum Rhizome) Experimental subjects included 105 cases of 10 species of herb drugs collected in Kyung-dong market from December in 2001 to February in 2002. Sulfur dioxide was determined by Optimized Monier-Williams method. In 65 cases(61.9%) of the 105 cases, we detected SO<sub>2</sub> over 10mg/kg. Sulfurdioxide were detected in 10 cases(100.0%) of Dioscoreae Rhizoma, 10 cases (100.0%) of Paeoniae Radix, 8 cases(72.7%) of Mori Radicis Cortex, 7 cases(70.0%) of Platycodi Radix, and 7 cases(70.0%) of Polygonatum Rhizome. In domestic 29 cases of 60 cases(48.3) were detected over 10mg/kg. Otherwise, 36 cases(80.0%) were in imported samples.

Key words: Sulfur dioxide, herb drugs

### 서 론

최근 국민의 건강에 대한 관심 고조로 건강식품, 기호식품, 천연향료, 천연 감미료 등으로 한약재의 소비가 증가되고 있으나 재배를 통한 수급 조절에는 한계가 있어 중국 등 여러 나라에서 생산되는

한약재의 수입이 증가하고 있는 추세이다. 따라서 이들 한약재에 대한 품질관리 뿐 만 아니라 중금속, 잔류농약, 첨가제 등에 대한 안전성 확보가 요구되어진다.

특히 식품의 갈변 방지, 방부, 항산화 및 환원, 표백 효과 등의 목적으로<sup>1)</sup> 건조식품에 첨가되는 식품 첨가물중 아황산염류는 메타중아황산칼륨

(Potassium metabisulfite), 무수아황산(Sulfur dioxide), 결정아황산나트륨(Sodium sulfite), 무수아황산나트륨(Sodium sulfite anhydrous), 산성아황산나트륨(Sodium bisulfite), 차아황산나트륨(Sodium hydrosulfite) 등 6종<sup>2,3)</sup>으로 그 독성은 심한 설사 또는 천식등 순환기 장애를 초래하는 것으로 알려졌다. 이에 따라 1986년부터 참깨, 두류, 과실류 및 채소류 등의 농산물에 아황산염류의 사용이 금지되었다.<sup>4)</sup>

한편 식품에서의 아황산염류를 사용하는 목적과 동일하게 한약재에서도 갈변으로 인한 상품가치의 저하를 막고 선명한 색깔을 유지시키기 위해 상당량의 아황산염류를 사용하는 것으로 알려지면서 우리나라에서는 1999년 1월 1일부터 수입한약재 중 갈근(葛根) 등 41종에 표백제 시험을 하도록 하고 있으며 그 기준은 이산화황으로 검출되어서는 안되며 단 10mg/kg 미만은 불검출로 하고 있다<sup>5)</sup>. 그러나 1999년 5월 4일부터 현재까지 식품의약품 안전청에서는 시중 유통한약재에 대한 표백제 허용량 재설정시까지 표백제 시험을 전면 유보하였으며, 한약재가 아닌 식품원료로 사용하는 경우만 첨가물공전의 표백제(이산화황으로) 규격인 30mg/kg 미만을 적용하여<sup>4)</sup> 규제하고 있는 실정이다.

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 소개하고 있다<sup>6,~8)</sup>. 수입의약품등 관리규정에 의한 한약재의 표백제시험은 식품공전의 일반시험법 중 아황산, 차아황산 및 그 염류의 정량시험법인 모니터-윌리엄스변법에 준하여 실시하게 되어 있다<sup>9)</sup>.

따라서 본 실험은 한약재로 사용빈도가 높은 갈근(葛根) 등 10종 105건을 대상으로 모니터-윌리엄스변법에 따라 한약재중 이산화황 함량을 조사하여 한약재의 표백제 규격 재설정을 위한 기초 자료를 제시하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

실험에 사용된 검체는 2001년 12월부터 2002년 2월까지 서울 시내 경동약령시장에서 판매되는 국산 및 수입산 한약재 갈근(葛根), 구기자(枸杞子), 길경(桔梗), 산약(山藥), 상백피(桑白皮), 연자육(連子肉), 작약(芍藥), 제니(薺危), 황기(黃芪) 및 황정(黃精)등 10종 105건을 대상으로 분쇄후 밀봉, 냉동 보관하며 실험에 사용하였다.

### 2. 시약 및 장치

실험에 사용한 hydrogen peroxide, ethanol, hydrochloric acid, 0.01N-sodium hydroxide, 0.1N-sodium hydroxide 및 sodium sulfite anhydrous(Chemical Service Co.)는 특급 시약을 사용했으며 증류수는 water purifier(ELGA Co.)를 통과한 초순수를 사용했다. 기구 및 초자는 식품공전의 모니터-윌리엄스변법 장치에 따라 제작하였다.

### 3. 검량선 작성

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

### 4. 회수율 시험

아황산나트륨 표준액 20ml을 20g의 균질화시킨 검체에 가한 후 모니터-윌리엄스변법에 따라 시험한 후 0.01N-sodium hydroxide로 적정하였다.

### 5. 한약재중 표백제시험

수입의약품등 관리규정 중 표백제 시험방법인 식품공전의 일반시험법 중 아황산, 차아황산 및 그 염류의 정량시험법인 모니터-윌리엄스변법에 따라 실험하였다<sup>9)</sup>.

## 결과 및 고찰

### 1. 검량선 작성 및 회수율 실험

모니터-윌리엄스변법에 따라 실험한 결과 검량

선은 Fig. 1과 같으며  $R^2=0.9961$ 로 거의 직선성에 가까웠다.

또한 이산화황의 회수율을 검토한 결과는 Table 1과 같으며, 97.9%의 회수율을 나타냈으며, 표준편차는 3.4%로 양호한 결과를 보였다.

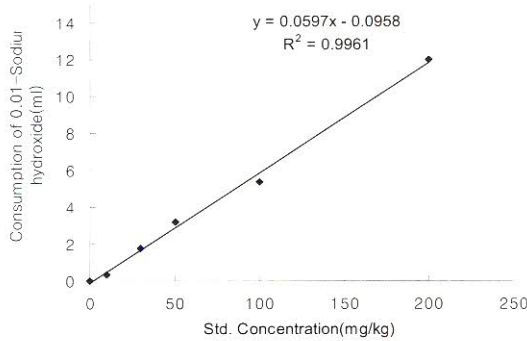


Fig. 1. The Calibration curve of sodium sulfite anhydrous standard solution.

Table 1. Recovery rate of sodium sulfite anhydrous in herb drugs.

add(mg)	found(mg)	recovery rate(%)
3.03	2.98	98.5
3.03	3.05	100.9
3.03	2.85	94.2
mean	2.96	97.9
SD	0.10	3.4

## 2. 한약재중의 이산화황 함량 분석

갈근(葛根) 등 한약재 10종 105건에 대하여 이산화황 함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 105건 중 65건(61.9%)에서 이산화황이 검출되었는데, 10mg/kg초과 30mg/kg미만이 19건(18.1%), 30mg/kg이상이 46건(43.8%)으로 나타났다.

검출범위가 30mg/kg이상인 한약재 중 산약, 작약, 길경의 검출율이 각각 100.0%, 90.0%, 60.0% 순으로 식품재료로 혼용되는 한약재의 규격인 30mg/kg 미만과 비교시 대부분이 높은 경향을 보였다.

한약재별 이산화황 평균함량은 갈근(불검출), 황정(48.7mg/kg)을 제외하고 8종 모두 100mg/

kg이상으로 대부분 높게 검출되었다. 강 등<sup>11)</sup>이 보고한 생약재중 천연유래 이산화황의 함유량이 모두 10mg/kg미만이었음을 고려할 때 유통 한약재를 대상으로 실시한 본 실험결과는 상당히 높은 수준이었다.

한약재 원산지별 이산화황 분석 결과는 Table 3과 같다.

국내산 갈근, 구기자 등 7종은 검출범위가 모두 30mg/kg 미만이었으며, 작약, 길경, 산약의 평균함량은 각각 313.7mg/kg, 303.8mg/kg, 278.4mg/kg의 순으로 높게 나타났으며, 이 중 작약, 길경에서 최고치인 1363.1mg/kg, 1177.9mg/kg이 검출되었다.

수입산의 경우 작약, 길경, 산약의 평균함량이 각각 1149.8mg/kg, 790.4mg/kg, 608.0mg/kg으로 높게 나타나 국내산과 비슷한 경향을 보였으나, 평균함량은 국내산 보다 2~4배 높게 검출되었다. 연자육, 작약, 구기자, 길경에서 최고치인 4,573.7mg/kg, 2,287mg/kg, 2,062.5mg/kg, 2,008.8mg/kg이 검출되었다.

또한 구기자의 경우 국내산에서는 평균함량이 9.0mg/kg이었으나 수입산의 경우 700.7mg/kg으로 국내산보다 높게 검출되었다.

원산지별 검출범위에 따른 분포는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서와 같이 국내산 중 불검출은 51.7%, 수입산 중 불검출은 20.0%로 조사되었으며, 30mg/kg 이상인 경우는 국내산 33.3%, 수입산 57.8%로 전반적으로 수입산 한약재 중 이산화황 함량이 높았다.

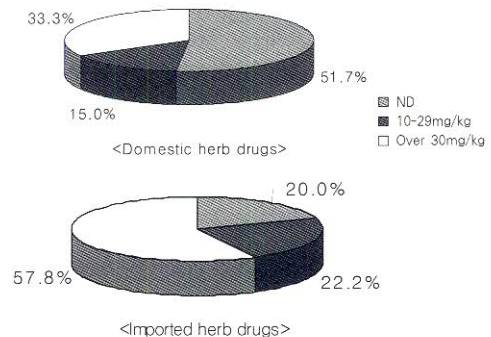


Fig. 2. Distribution of sulfite contents according to the product area.

**Table 2.** Distribution of sulfite contents in herb drugs.

Name of sample	No. of sample	Mean (mg/kg)	Detection range (mg/kg)	Detection rate (%)
Total	105	231.6	ND	38.1
			10~29mg/kg	18.1
			over 30mg/kg	43.8
Puerariae Radix	10	ND	ND	100.0
			10~29mg/kg	0.0
			over 30mg/kg	0.0
Lycii Fructus	10	216.5	ND	40.0
			10~29mg/kg	50.0
			over 30mg/kg	10.0
Platycodi Radix	10	449.8	ND	30.0
			10~29mg/kg	10.0
			over 30mg/kg	60.0
Dioscoreae Rhizoma	10	234.9	ND	0.0
			10~29mg/kg	0.0
			over 30mg/kg	100.0
Mori Radicis Cortex	11	221.1	ND	27.3
			10~29mg/kg	18.2
			over 30mg/kg	54.5
Nelumbo Seed	13	364.9	ND	46.2
			10~29mg/kg	30.8
			over 30mg/kg	23.1
Paeoniae Radix	10	480.9	ND	0.0
			10~29mg/kg	10.0
			over 30mg/kg	90.0
Remotiflori Radix	11	166.6	ND	45.5
			10~29mg/kg	0.0
			over 30mg/kg	54.5
Astragali Radix	10	100.6	ND	60.0
			10~29mg/kg	30.0
			over 30mg/kg	10.0
Polygonatum Rhizome	10	48.7	ND	30.0
			10~29mg/kg	30.0
			over 30mg/kg	40.0

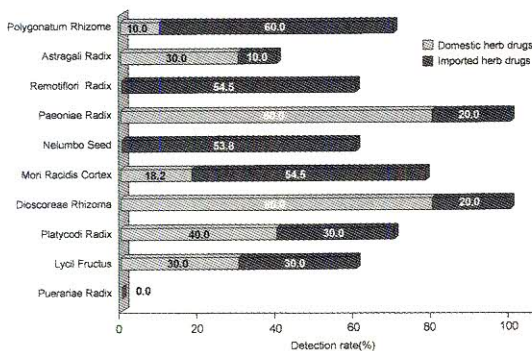
ND means less than 10mg/kg.

**Table 3.** Determination of sulfite contents in herb drugs.

Name of sample	Domestic			Imported		
	No. of sample	Mean (mg/kg)	Detection range (mg/kg)	No. of sample	Mean (mg/kg)	Detection range (mg/kg)
Puerariae Radix	10	ND	ND	-	-	-
Lycii Fructus	7	9.0	ND~28.2	3	700.7	17.7~2062.5
Platycodi Radix	7	303.8	ND~1177.9	3	790.4	17.9~2008.8
Dioscoreae Rhizoma	8	278.4	65.2~782.2	2	608.0	59.7~619.0
Mori Radicis Cortex	5	6.6	ND~21.1	6	399.8	93.2~694.9
Nelumbo Seed	-	-	-	13	364.9	ND~4573.7
Paeoniae Radix	8	313.7	60.2~1363.1	2	1149.8	12.4~2287.2
Remotiflori Radix	2	ND	ND	9	204.4	ND~1046.4
Astragali Radix	9	9.4	ND~25.0	1	-	954.8
Polygonatum Rhizome	4	5.4	ND~21.6	6	77.6	15.1~124.5

ND means less than 10mg/kg.

한약재 품종별 이산화황 검출율을 원산지별로 비교한 결과는 Fig. 3과 같다.



**Fig. 3.** Comparison of detection rates in herb drugs according to the product area.

작약(芍藥)과 산약(山藥)의 경우 이산화황이 100.0% 검출되었는데 그중 80.0% 이상이 국내산으로 Table 3의 결과에 따르면 평균함량은 국내산

이 수입산보다 모두 낮은 것으로 나타났으나, 검출율(10mg/kg 이상)은 국내산이 수입산의 4배나 되었다.

제니(薺苳), 연자육(連子肉)의 경우 수입산에서만 각각 54.5%, 53.8%의 검출율을 보였다.

상백피(桑白皮), 길경(桔梗) 및 황정(黃精)은 검출율이 70.0% 이상인 것으로 나타났다.

전반적으로 유통한약재 중 이산화황 검출량과 검출율이 모두 높은 이유는 장시간 저장, 유통시 갈변 방지, 선명한 색상 유지 및 부패방지 등 상품 가치를 높이기 위하여 아황산염류 등 표백제를 첨가물로 사용하였거나, 가공과정 중 연탄불에 의한 간접열로 건조하여 이산화황이 높게 검출되었을 것으로 생각된다.

상기의 결과로 유통 한약재 중 표백제 규격인 10mg/kg미만을 초과하는 경우가 61.9%로 상당수를 차지하며, 품종별 비교시 국내산보다 수입산의 경우 이산화황 평균함량이 높은 것으로 나타나

국내산은 물론 수입산 한약재에 대한 관리가 절실히 요구되어진다. 또한 현재 수입의약품등 관리규정에 따른 수입산 갈근 등 41종 이외의 수입유통 한약재에 대한 규제는 물론 국산 한약재중 표백제에 대한 규격 재설정이 시급하다고 생각한다.

## 결 론

유통 한약재중 이산화황 함량을 조사하여 표백제 규격 재설정을 위한 기초 자료를 제시하고자, 2001년 12월부터 2002년 2월까지 경동약령시장에서 판매되는 국산 및 수입산 한약재 중 갈근(葛根), 구기자(枸杞子), 길경(桔梗), 산약(山藥), 상백피(桑白皮), 연자육(連子肉), 작약(芍藥), 제니(薺苳), 황기(黃芪) 및 황정(黃精) 등 10종 105건을 대상으로 수입의약품 등 관리규정 중 표백제 시험법인 모니터-윌리엄스변법에 따라 이산화황 함량을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유통 한약재 105건 중 한약재 중 표백제(이산화황)규격인 10mg/kg이상 검출된 한약재는 총 105건 중 65건(61.9%)이었고, 한약재 품종별 평균함량도 갈근, 황정을 제외한 8품종에서 100mg/kg 이상으로 대부분의 한약재에서 이산화황이 높은 수준으로 검출되었다.
2. 원산지별 이산화황 평균함량은 국내산은 작약, 길경, 산약의 평균함량이 각각 313.7 mg/kg, 303.8mg/kg, 278.4mg/kg 순으로 높게 나타났으며, 수입산은 1,149.8mg/kg, 790.4mg/kg, 608.0mg/kg으로 국내산보다 2~4배 높게 검출되었다.
3. 품종별 이산화황 검출율을 원산지별로 비교한 결과 100.0% 검출율을 나타낸 작약(芍藥)과 산약(山藥)의 경우 80.0%이상인 국내산으로 수입산의 약 4배를 차지하였다.
4. 원산지별 이산화황 검출율은 국산 60건 중 29

건(48.3%), 수입산 45건 중 36건(80.0%)이 검출되어 수입산의 경우 검출율이 2배정도로 나타났다.

## 참고문헌

1. Roberts, A.G., and Mcweeny, D.J. : The use of sulphur dioxide in the food industry. J. Food Technol. 7:221(1972)
2. Petersen, C.S., and Menne, T. : Consecutive patch testing with sodium sulfite in eczema patients. Contact Dermatitis, 27:344(1992)
3. Vena, G.A., Foti, C., and Angelini, G. : Sulfite contact allergy. Contact Dermatitis. 31:172(1994)
4. 식품의약품안전청 : 식품첨가물공전, p240 (2002)
5. 수입의약품등 관리규정: 식약청고시 제 1998-95호(1998)
6. Monier-Williams, G.W. : Analyst, 52: 415(1927)
7. AOAC : Official Methods of Analysis secs 987.04, 987.28(1995)
8. Hiroko M., Hitoshi O., Keiko S., Jin S., and Kazuo S. : Determination of sulfite residues in foods by using the modified rankine apparatus. J. Food Hygienic society of Japan, 31:57(1990).
9. 식품의약품안전청 : 식품공전. 문영사, p1013 (2002)
10. 이명숙, 황인숙, 조해전, 한선영, 최병현, 배청호, 김명희 : 한약재중의 아황산염류 분석에 관한 연구. 서울특별시보건환경연구원논문집, 35:74(1999)
11. 강길진, 오금순, 김형일, 최용훈, 김용재 정연찬 : 생약재중 천연유래 이산화황 함유량 및 그 출처. Korean J. Food Sci. Technol, 33:514(2001)