J. Fd Hyg. Safety
Vol. 26, No. 2, pp. 100~106 (2011)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

유통 열매 차류의 안전성 조사 - 구기자, 오미자, 산수유를 중심으로 -

강인숙* · 이향희 · 서정미 · 오무술 · 정지희 · 유연아 · 조배식 · 서계원 · 김은선 · 문용운
광주광역시 보건환경연구원

A Survey on Safety of Commercial Fruit Teas in Gwangju Area

Insook Kang*, Hyanghee Lee, Jungmi Seo, Musul Oh, Jihee Jeong, Yena Yu, Baesik Cho, Kyewon Seo, Eunsun Kim, and Yongwoon Moon
Public Health and Environment Institute of Gwangju
(Received April 20, 2011/Revised April 30, 2011/Accepted May 17, 2011)

ABSTRACT - This study was conducted to investigate the residue amount of harmful materials on the 113 commercial fruit teas (Gugija, Omija, Sansuyu) in Gwangju area. It was performed using the GC-ECD, GC-NPD, GC-MSD and the LC-UVD, LC-FLD, LC-MSD to analyze 200 pesticides. The heavy metals were determined using a Mercury analyzer and AAS. The sulfur dioxides were analyzed by modified Monnier-Williams method. The residual pesticides were detected in 4 samples (Gugija). The mean values of heavy metal contents (mg/kg) were Pb, 0.024; Cd, 0.031; As, 0.010; Hg, 0.003. The measured values of Pb, Cd, As, Hg showed within MRLs. The sulfur dioxides were over MRLs in 4 samples (Gugija). These results will be used to establish on the regulation of commercial fruit teas in Gwangju area.

Key words : fruit teas, residual pesticides, heavy metals, sulfur dioxide

서 론

건강한 삶에 대한 욕구가 증가함에 따라 한약 조제시 또는 건강기능 식품 제조 등에 한약재의 사용이 점차 증가하고 있다.

한약재는 식약청고시 '생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험방법'의 제정을 통해 이루어지는데 잔류농약, 이산화황, 중금속 등의 기준 및 시험방법이 고시되어 있다[1]. 현재 잔류농약은 갈근 등 40여종의 한약재에 대해 6-7가지 정도만 잔류허용 기준이 제시되어 있고, 구기자 등 30여종의 한약재는 '식품의 기준 및 규격 중 농산물의 농약 잔류허용기준'에 따르고 있다. 이처럼 한약재의 잔류농약 기준은 대한약전 외 생약규격집에 제시된 생약의 종류에 비해 미비한 실정이다[2,3].

중금속은 미량이라 할지라도 계속 섭취하는 경우 체내에서 축적될 가능성이 높아 장기간에 걸친 섭취는 문제가 될 수 있다[4-7]. 모든 식물성 생약에 대하여 납 5 mg/kg, 카드뮴 0.3 mg/kg, 비소 3 mg/kg, 수은 0.2 mg/kg 이하로 잔류허용기준이 설정되어 있지만, 세부적으로 약재별 중금속 기준은 아직 설정되어 있지 않은 실정이다[1].

아황산염류는 1959년 미국에서 GRAS (generally recognized as safe)로 인정하였으며, 식품첨가물공전에 6종의 아황산염류가 지정 고시되어 있으며 기준설정은 공통적으로 이산화황 함량을 제한된 범위내에서 식품에 사용할 수 있도록 하고 있다[8,9]. 아황산염류는 생체 내에서 빠르게 산화되어 황산염으로 된 후, 아황산으로 유리되는데 이는 위장을 쉽게 자극하므로 건강 상 좋지 않은 영향을 미친다. 특히, 천식환자에게 과민성 반응을 유발하고 이러한 과민성 반응은 기관지 수축, 두통, 복통, 구토, 현기증, 발진 등의 증상을 일으킬 수 있다고 보고되고 있다[10-16]. FAO/WHO에서는 인체에 치명적인 영향을 줄 수 있어 아황산염류의 1일 섭취허용량을 이산화황으로써 0.7 mg/kg 이하로 제한하고 있으며, 미국은 10 mg/kg 이상 함유된 식품의 경우는 잔류량을 표시하도록 의무화하고 있다[8,10,12].

식약청에서는 2005년 '생약의 잔류 이산화황 검사기준 및 시험방법'을 제정 고시하여 206품목에 대하여 30~1,500 mg/kg으로 그 양을 제한하기 시작하였고, 2008년에는 구절초 등 60품목에 대한 잔류허용기준을 추가하여 현재 총 266품목에 대하여 30 mg/kg의 강화된 기준을 적용하고 있다[1,8].

*Correspondence to: Insook Kang, Public health and environment institute of Gwangju, 898, Hwajeong-dong, Seo-gu, Gwangju, Korea
Tel: 82-62-613-7551, Fax: 82-62-613-7549,
E-mail: hjin00@korea.kr

한편, 2009년도 광주지역에서 유통되고 있는 한약재 153건에 대해 잔류농약, 중금속, 이산화황 함유량 등 유해물질 잔류실태를 조사한 결과 구기자와 천궁에서 각 2건, 당귀, 울금, 백복룡에서 1건씩 잔류농약성분이 검출되었고, 이산화황은 황기에서 2건, 구기자 5건에서 부적합 되어 구기자가 다른 한약재에 비해 유해물질에 더 많이 노출되어 있는 것으로 판단되었다[17].

더욱이 구기자는 한약재로서 뿐 아니라, 일반 가정에서 차로 다리거나, 음용으로 이용하는 경우가 많아 안전성에 대한 재조사가 필요하다고 판단되었으며, 2009년도 조사에서 이산화황의 부적합율이 높은 것은 건조과정에서 연탄건조나 유황훈증에서 잔류되는 경우가 많은 것으로 알려져 있어 구기자처럼 건조과정이 유사한 작은 열매차류에 대한 조사가 필요할 것으로 판단 되었다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 생산되거나 수입되어 광주지역에서 유통 중인 한약재 중 음용 및 약재로 자주 쓰이는 열매차류에 속하는 구기자와 더불어 산수유, 오미자에 대하여 잔류농약, 이산화황, 중금속의 유해물질 잔류실태를 조사하여 열매차류의 안전성에 관한 정보를 제공하고 안전한 다류 선택 및 음용을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

대상 시료

2010년 3월부터 10월까지 광주지역에서 유통 중인 국내산 및 수입산(중국) 열매차류 구기자, 오미자, 산수유 총 113건을 구입하여 분쇄기(blixer 5 plus, robot-coupe, France)로 분쇄하여 냉장보관하면서 시료로 사용하였다(Table 1).

Table 1. The list of commercial medical herbs used in this study

Name of medical herbs	Domestic product	Imported product
Lycium chinense Mill (gugija)	25	16
Schizandra chinensis Baillon (Omija)	26	10
Cornus officinalis Siebold et Zucc (Sansuyu)	28	8
Total	79	34

재료 및 기구

농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Germany)와 Wako (Japan) 제품을 사용하였고, 추출용 시약 및 그 외 분석용 시약은 HPLC급 이상을 사용하였다. 시료의 정제를 위해 GC 분석에는 SPE-Florisil (8B-S013-HBJ, Phenomenex, USA), HPLC 분석에는 SPE-NH_2 (8B- S009-JCH, Phenomenex, USA)카트리지를 사용하였다. Hg 등 4개 항목의 중금속 표준시약은 Wako (Japan) 제품을, 기타 시약은 특급시약을 사용하였고, 이산화황 실험은 특급시약을 사용하여 실험하였다.

잔류농약 분석에 사용된 실험장비는 가스크로마토그래피인 GC-ECD (electron capture detector, Agilent 6890N, USA)와 GC-NPD (nitrogen phosphorus detector, Agilent 6890N, USA) 및 GC/MSD (Agilent 5973, USA)를 사용하였으며, 휘발성이 낮고 극성이 높으며 열에 대해 불안정한 농약성분 분석은 LC-UVD, MSD (Agilent 1100 series, USA)와 카바메이트계 농약성분 분석용인 post-column derivatization system (Pikering, USA)을 사용하였다.

중금속 중 Hg의 분석을 위해 Automic Mercury Analyzer (Milestone S&T, Italia)를 사용하였고, Pb, Cd 및 As는 Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkinelma, USA)를 사용하여 분석하였다.

실험방법

잔류농약

잔류농약의 시료채취 및 전처리방법은 식품공전의 식품 중 농약잔류시험법 중 다종농약 다성분 분석법에 따라 실시하였으며, 기기의 분석 조건은 Table 2 및 Table 3에 제시하였다[2,10]. GC-ECD 및 GC-NPD를 이용하여 144종, HPLC-UVD 및 HPLC- FLD 를 이용하여 56종의 농약성분을 분석하였으며, 분석한 총 200종의 농약성분명은 Table 4와 같다.

중금속

시료 10 g을 정밀하게 취하여 분석하였는데, Hg의 경우 Table 5의 조건과 같이 자동수은분석기를 이용하여 건조,

Table 2. Analysis condition of residual pesticides by GC-ECD and GC-NPD

	GC-ECD	GC-NPD
Column	DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	
Carrier Gas flow	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Inj. Temp.	250°C	250°C
Det. Temp.	300°C	300°C
Inj. Vol.	1.0 μL	1.0 μL
Oven Temp.	140°C(0 min)-3°C/min-280°C(10 min)	150°C(0 min)-5°C/min-250°C (5 min)-9°C/min-290°C(5 min)

Table 3. Analysis condition of residual pesticides by HPLC-UVD and HPLC-FLD

	HPLC-UVD (254 nm)			HPLC-FLD (Em 455 nm/ Ex 340 nm)		
Column	Synergi 4 μ Fusion-RP 80 C_{18} (250 × 4.60 mm, 4 μm)			Pickering C_{18} (150 × 4.6 mm, 5 μm)		
Mobile Phase	A: Acetonitrile B: Water			A: Methanol B: Water		
Post Column Reaction	-			*O*-Phthaldialdehyde, 0.05 N NaOH		
Flow rate	1.0 mL/min			1.0 mL/min		
Inj. Vol.	20 μL			10 μL		
	Time(min)	A(%)	B(%)	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	35	65	0.5	20	80
Gradient	3.0	35	65	5.0	45	55
	10.0	55	45	22.0	62	38
	40.0	70	30	23.0	100	0

Table 4. Selected pesticides list for this study

Acetamiprid	Acrinathrin	Aldicarb	Aldrin	Anilofos
Azinphos-methyl	Azoxystrobin	Bendiocarb	Benzoximate	BHC
Bifenthrin	Boscalid	Bromacil	Bromopropylate	Butocaboxim
Cadusafos	Captafol	Captan	Carbaryl	Carbofuran
Carbophenothion	Chinomethionat	Chlordane	Chlorfenapyr	Chlorobenzilate
Chlorothalonil	Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-methyl	Cinosulfuron	Clothianidin
Cyazofamid	Cyflufenamid	Cyfluthrin	Cyhalofop-Butyl	Cyhalothrin
Cymoxanil	Cypermethrin	Cyproconazole	Cyprodinil	DDT
Deltamethrin	Diazinon	Diclofluanid	Dicloran	Dicofol
Dieldrin	Diethofencarb	Dimepiperate	Dimethenamid	Dimethoate
Dimethomorph	Dimethylvinphos	Diniconazole	Diphenamid	Diphenylamine
Dithiopyr	Edifenphos	Endosulfan	Endrin	EPN
Esprocarb	Ethaboxam	Ethiofencarb	Ethion	Ethoprophos
Etoxazole	Etrimfos	Fenamidon	Fenarimol	Fenazaquin
Fenbuconazole	Fenhexamid	Fenitrothion	Fenobucarb	Fenothiocarb
Fenoxanil	Fenoxycarb	Fenpropathrin	Fenpyroximate	Fenthion
Fenvalerate	Ferimzone	Fipronil	Flonicamid	Fluacrypyrim
Fluazinam	Fludioxonil	Flufenacet	Flufenoxuron	Flumioxazine
Fluquinconazole	Flusilazole	Flusulfamide	Flutolanil	Fluvalinate
Folpet	Forchlorfenuron	Fosthiazate	Fthalide	Heptachlor
Hexaflumuron	Imazalil	Imibenconazole	Indanofan	Indoxacarb
Iprobenfos	Iprodione	Iprovalicarb	Isazofos	Isofenphos
Isoprocarb	Kresoxim-methyl	Lufenuron	Malathion	Mecarbam
Mepanipyrim	Mepronil	Metconazole	Methabenzthiazuron	Mefenacet
Methidathion	Methiocarb	Methomyl	Methoxychlor	Methoxyfenozide
Metolcarb	Molinate	Myclobutanil	Nitrapyrin	Novaluron
Nuarimol	Ofurace	Oxadixyl	Oxamyl	Oxaziclomefon
Paclobutrazol	Parathion	Parathion-methyl	Penconazole	Pendimethalin
Pentoxazone	Permethrin	Phenthoate	Phosalone	Phosmet
Phosphamidone	Pirimicarb	Pirimiphos-ethyl	Pirimiphos-methyl	Probenazole
Prochloraz	Procymidone	Profenofos	Promecarb	Propisochlor
Propoxur	Prothiofos	Pyraclofos	Pyraclostrobin	Pyrazolate
Pyrazophos	Pyributicarb	Pyridaben	Pyridaryl	Pyrimethanil
Pyrimidifen	Pyriminobac-methyl	Pyriproxyfen	Pyroquilon	Quinalphos
Quintozene	Simeconazole	Spirodiclofen	Tebufenozide	Tebufenpyrad
Tebupirimfos	Teflubenzuron	Tefluthrin	Terbufos	Terbuthylazine
Tetradifon	Thenychlor	Thiacloprid	Thiadinil	Thiamethoxam
Thiazopyr	Thifluzamide	Thiodicarb	Thiometon	Tolclofos-methyl
Tolylfluanid	Tralomethrin	Triadimefon	Triazophos	Tricyclazole
Trifloxystrobin	Triflumizole	Triflumuron	3.4.5-Trimethacarb	Vinclozolin

열분해 및 원자화를 거쳐 측정하였다. Pb, Cd 및 As는 식품공전의 유해성 금속시험법 중 건식회화법에 준하여 전처리한 후, 원자흡광광도계를 이용한 Table 6의 조건으로 검량선을 작성하고 시험용액에 대하여 각각의 함량을 구하였다[2].

이산화황

이산화황은 식품공전의 아황산, 차아황산 및 그 염류 시험법(Monnier-Williams변법)에 준하여 반응플라스크에 시료약 50 g과 5% EtOH 100 mL를 넣고 질소가스를 0.21 L/min로 주입하면서 15분 예열하였다[2]. 그 후, 플라스크에 4 N HCl 90 mL를 넣고 1시간 45분간 가열한 후, 3% H_2O_2 용액 30 mL를 넣은 수기에 포집한 후, 이 용액에 0.01 N NaOH를 사용하여 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하였으며, 아래의 공식에 따라 이산화황의 양을 산출하였다.

0.01N NaOH 1 mL = 320 μg SO_2

$SO_2(mg/kg) = (320 \times V \times f) / S$

V : 0.01N NaOH 소비량(mL)

f : 0.01N NaOH factor

S : sample(g)

결과 및 고찰

잔류농약 분석

광주지역 재래시장 및 한약 재료상에서 유통되고 있는 한약재에 대한 잔류농약의 검사 결과는 Table 7과 같다. 총 113건의 열매차류 중 오미자, 산수유에서는 잔류농약 성분이 검출되지 않았으며, 구기자 4건에서만 잔류농약 성분이 검출되었고, 원산지별로는 국내산 1건, 중국산 3건이었다. 중국산 구기자에서 Azoxystorbin 0.5 mg/kg, Chloropyrifos 0.3 mg/kg, EPN 0.1 mg/kg 로 Azoxystorbin과 Chloropyrifos의 잔류농약 허용 기준치인 각각 10 mg/kg과 0.5 mg/kg 이내 검출치이며, EPN 은 아직 국내기준이 정해져 있지 않다. 또한 국내산 구기자에서 Floxystrobin 0.8 mg/kg 으로 측정되었으며, Floxystrobin 또한 국내기준이 정해져 있지 않는 실정이다. Azoxystorbin, Floxystrobin 은 살균제로 사용되는 저독성 농약이고, Chloropyrifos와 EPN은 주로 살충제로 사용된다. Chloropyrifos의 경우 김 등의 조사에 의하면 유통중 실온 저장시 35일의 반감기를 갖는 것으로 조사되었고, EPN은 고독성으로 적용대상작물 이외에는 사용이 금지되어 있다[22,23].

현재, 우리나라 한약재 중의 잔류농약은 갈근 등 40여종의 한약재에 대해 6~7가지 정도의 잔류농약만이 기준이 있고, 구기자 등 30여종의 한약재에 대한 잔류허용기준 적용은 식품의 기준 및 규격 중 농산물의 농약 잔류허용기준에 따르고 있으며, 설정되지 않은 농약이 검출되었을 때는 유럽약전에 기재된 내용 및 일일 섭취허용량, 평균체중, 일일 복용량을 바탕으로 계산한다고 되어 있다[1]. 또한, 질병의 치료 및 예방을 위해 직·간접적으로 사용되는 한약재는 사람들의 건강에 대한 관심의 증가와 더불어 안전성 확보

Table 5. The analysis conditions of Hg by Mercury analyzer

Classification	Conditions
Light source	Low pressure mercury lamp
Wavelength	253.65 nm
Interference filter	254 nm, 9 nm bandwidth
Detector	Si-photodiode sensor
Drying temp. and time	300°C, 60 sec
Decomposition temp. and time	850°C, 180 sec
Catalysis temp. and time	600°C, 180 sec
Amalgam temp. and time	900°C, 12 sec

Table 7. Concentration of residual pesticides in dried agricultural products

Sample	Detected Pesticides	MRL (mg/kg)	Result (mg/kg)
Lycium chinense Mill (gugija, imported)	Azoxystrobin	10	0.5
	Chlorpyrifos	0.5	0.3
	EPN	-	0.1
Lycium chinense Mill (gugija, domestic)	Floxystrobin	-	0.8

Table 6. The analysis conditions of Pb, Cd and As by AAS

Classfication	Conditions		
	Pb	Cd	As
Wavelength	283.3 nm	228.8 nm	193.7 nm
Grating	1,900 grooves/min	1,900 grooves/min	1,900 grooves/min
Slit width	0.7 nm	0.7 nm	0.7 nm
Carrier solution			10%-HCl
Reductant			0.2%-$NaBH_4$ in 0.05%-NaOH
Cell temp.			900°C
Note	Flame method	Flame method	Hybride method

의 문제도 더욱 크게 부각되고 있다. 따라서 농약의 실제사용 및 잔류수준에 맞는 적절한 기준 설정이 필요하며 유해물질에 대한 안전관리가 강화되어야 할 것으로 여겨진다[18,19].

중금속 분석

납(Lead; Pb)은 자연계에 널리 분포되어 정련공장, 납판, 활자합금, 납 용접, 도료, 안료, 축전지의 전극, 도자기 유약 등에 사용됨에 따라 오염되고 있으며, 특히 농작물 오염은 과거에 사용된 살충제 농약인 비산납 등이 토양에 축적되고, 농작물에 흡수된다. 납 중독 시에는 적혈구의 헤모글로빈을 감소시켜 빈혈을 일으키고, 유기납의 경우 중추신경계 장애를 발생시키는 금속이다[6,7]. 유통 열매차류에 대한 Pb함량의 분석결과, Table 8과 같이 최소 0.001 mg/kg에서 최대 2.556 mg/kg 범위의 결과를 얻었으며, 평균 0.024 mg/kg으로 나타났다. Pb이 높게 검출된 검체는 중국산 산수유에서 0.3706 mg/kg, 국내산 산수유에서 0.321 mg/kg 순이었으며, 국내산과 수입산의 뚜렷한 차이는 보이지 않았다. 실험에 사용된 모든 검체가 식약청 고시 2009-35호 생약의 중금속 기준 중 Pb의 허용량인 5 mg/kg 이하로 나타났다.

카드뮴(Cadmium; Cd)의 경우 아연정련소에서 아연을 얻을 때 불순물인 카드뮴이 공장폐수에 포함되어 수질 및 토양 오염을 일으키는데, 일반적으로 아연과 공존하는 경우가 많으며, 기구나 기계의 도금, 건전지 제조, 도료 제조 등으로부터 오염과 농작물 재배 시 사용하는 비료에서 오염되는 것으로 알려져 있다[6,20]. 한약재에 대한 Cd 함량의 분석결과는 Table 8과 같이 최소 0.001 mg/kg에서 최대 0.090 mg/kg 범위의 결과를 얻었으며, 평균 0.013 mg/kg으로 나타났다. 실험에 사용된 검체 모두가 한약재 잔류허용량인 0.3 mg/kg 이하로 나타났다.

비소(Arsenic; As)의 경우 토양, 물 등에 황화합물의 형태로 많이 함유되어 있으나 주요 오염원은 유리제조 및 합금, 염료 등의 화학공업, 의약품이다. 특히 농산물에는 살충제 농약 성분 중에 함유된 비산납, 비산석회 등이 오염원으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 식물에 축적되는 비소는 대부분 독성이 적은 유기비소로 알려져 있다. 일본에서는 과거 오염된 분유에서 많은 사망자가 발생한 사건이 있으며, 증상은 홍진 등의 피부 발진, 위장 증상, 신경 증상 등을 일으키는 것으로 보고되고 있다[4,5]. 한약재에 대한 As의 분석결과, Table 9와 같이 최소 0.001 mg/kg에서 최대 0.090 mg/kg 범위의 결과를 얻었으며, 평균농도는 0.010 mg/kg으로 As의 한약재 잔류허용량인 3 mg/kg를 초과한 검체는 없었다.

수은(Mercury; Hg)의 경우 자연계에 넓게 분포되어 화장품, 의약품, 도료 등에 사용되어 온 금속으로 수은광산, 화학공장, 아말감, 온도계, 수은전지 등에서 오염되며, 농작물에 대한 오염은 일반적으로 수은계 농약에 의한 토양오염, 공장폐수, 도시하수 등이 농경지에 유입됨으로써 오염을 일으킨다고 알려져 있다[6]. 특히 일본에서 수은으로 인해 발생한 사건으로 중추신경 장애를 일으키는 Minamata병은 어패류 오염으로 유명하다. 대체적으로 수은은 환경오염에 의해 한약재에 축적되는 경우가 어패류에 비해 매우 적은 것으로 알려져 있다. 한약재에 대한 Hg의 분석결과는 Table 9와 같이 최소 0.001 mg/kg에서 최대 0.022 mg/kg 범위의 결과를 얻었으며, 평균 농도는 0.003 mg/kg으로 Hg의 한약재 잔류허용량인 0.2 mg/kg를 초과한 검체는 없었다.

산업화 및 공업화로 인해 배출되는 각종 오염물질 중에서 Pb, Cd, As, Hg 등과 같은 중금속 물질은 토양에서 이동성이 낮고 축적성이 높기 때문에 토양을 오염시킨다. 그래서 한약재 중의 중금속 함유량은 토양으로 인한 오염일 가능성이 높다. 중금속이 체내로 들어오면 장기간 체내에

Table 8. Determination of heavy metal (Pb, Cd) contents in the various kinds of herbal medicines

Name of medical herbs	Pb(mg/kg)		Cd(mg/kg)	
	domestic	imported	domestic	imported
Lycium chinense Mill(gugija)	0.001-0.157	0.002-0.024	0.001-0.069	0.001-0.090
Schizandra chinensis Baillon (Omija)	0.001-0.046	0.003-0.047	0.001-0.050	0.001-0.015
Cornus officinalis Siebold et Zucc (Sansuyu)	0.001-0.321	0.003-0.370	0.001-0.005	0.001-0.002
Total average	0.024		0.031	

Table 9. Determination of heavy metal(As, Hg) contents in the various kinds of herbal medicines

Name of medical herbs	As(mg/kg)		Hg(mg/kg)	
	domestic	imported	domestic	imported
Lycium chinense Mill (gugija)	0.001-0.050	0.001-0.090	0.001-0.003	0.001-0.008
Schizandra chinensis Baillon (Omija)	0.001-0.074	0.001-0.029	0.001-0.008	0.001-0.006
Cornus officinalis Siebold et Zucc (Sansuyu)	0.001-0.040	0.001-0.058	0.001-0.020	0.003-0.022
Total average	0.010		0.003	

축적되어 만성 중독증상을 유발하며, 다른 중금속 또는 무기질과 상호 작용한다고 보고되어 있다[21]. 따라서, 한약재의 중금속에 관한 품질 관리를 위해 지속적인 검사가 필요하며, 다양한 분석결과를 통해 한약재 개별 중금속 기준치 설정도 이루어져야 할 것이다.

이산화황 분석

이산화황(sulfur dioxide; SO_2)은 황과 산소의 화합물로써 황이 연소할 때에 발생하는 기체로 무색, 자극성 있는 냄새를 가지고 있다. 아황산염류 성분은 환원력이 매우 강한 아황산을 만들어 이것이 황산으로 산화될 때 착색물을 환원시켜 강한 표백작용을 할 뿐 아니라 ascorbate oxidase의 활성을 억제하여 항산화작용도 하게된다. 또한, 효소적 갈색반응을 촉진하는 polyphenol oxidase의 저해제로 작용하여 갈변현상 억제하는 기능이 있어 보존제, 항산화제, 표백제 등의 식품첨가물 용도로 많이 사용되어 왔다[11,13].

본 연구에서 이산화황의 조사결과, 전체 113건 중 4건(3.5%)은 잔류허용기준치를 초과한 부적합 제품이었다(Table 10). 구기자 4건에서만 부적합되었으며, 원산지별로는 국내산이 25건 중 2건, 수입산이 16건 중 2건으로 나타났다. 김 등[10] 에 의하면 유통 한약재 30종 369건에 대해 이산화황 잔류량을 측정한 결과, 23%에 해당하는 85건에 대해 이산화황이 검출되었으며, 이 중 북경에서 수입된 구기자의 경우 1,969 mg/kg으로 상당히 많은 양이 검출되었다. 구기자는 김 등[12] 의 연구결과에서도 1,000 mg/kg에 가까운 검출량을 보여주었다. 또한, 건조방법에 따른 한약재의 이산화황의 잔류량을 조사한 연구결과[15] 에 따르면, 건조방법 중 연탄건조로 인해 이산화황의 잔류량이 급격히 높아지며, 특히 건조전 수분량이 많은 구기자가 다른 검체에 비해 연탄건조로 인한 이산화황 함유량이 높아 한약재에 함유된 수분의 양이 연탄 건조 후 잔류 이산화황과의 상관관계가 있음을 나타냈다. 이는 수분 함량이 많은 한약재가 이산화황의 용해도를 증가시키는 것으로 판단된다.

이산화황은 기관지 수축, 두통, 복통, 구토, 현기증, 발진의 증상을 일으킬 수 있으며, 특히 천식 환자들의 경우 이산화황에 대해 상당히 민감한 반응을 보이는 것으로 보고되고 있어 이산화황의 잔류실태 조사결과에 대한 지속적인 모니터링 및 안전관리가 절실히 필요한 것으로 여겨진다[11-16].

Table 10. Concentration of sulfur dioxide in medical herb products

Sample	MRLs(mg/kg)	Result(mg/kg)
Lycium chinense Mill (gugija, imported)	30	1,760
Lycium chinense Mill (gugija, imported)	30	2,027
Lycium chinense Mill(gugija, domestic)	30	1,045
Lycium chinense Mill (gugija, domestic)	30	331

요 약

광주지역에서 유통되고 있는 작은 열매차류인 구기자, 산수유, 오미자 113건(국내산 79건, 중국산 34건)에 대해 잔류농약, 중금속, 이산화황 함유량 등 유해물질 잔류 실태를 조사하였다. 열매차류에 대해 잔류농약 200종을 검사한 결과, 구기자 4건에서만 잔류농약 성분이 검출되었으며, 원산지별로는 국내산 1건, 중국산 3건이었다. 검출된 농약은 Azoxystorbin, Chlorpyrifos, EPN, Floxystrobin 이었고, EPN, Floxystrobin은 현재 기준이 설정되지 않은 실정이며, 유해중금속인 Pb, Cd, As, Hg의 경우 잔류허용치를 초과한 검체는 없었다. 이산화황의 경우, 전체 113건 중 구기자 4건이 부적합 제품이였으며, 검출 결과는 국내산 331 mg/kg, 1,045 mg/kg, 중국산에서는 1,760 mg/kg, 2,027 mg/kg 이 검출되었고. 세 종류의 열매차류 중 산수유와 오미자에서는 유해성분이 검출되지 않은 반면, 구기자에서는 잔류농약 및 이산화황에서 검출되어 지속적인 모니터링과 그에 따른 적절한 안전관리가 필요할 것이다.

참고문헌

1. 식품의약품안전청, 식품의약품안전청고시 제2009-35호, (2009).
2. 식품의약품안전청, 식품공전, (2008).
3. 식품의약품안전청, 대한약전외한약(생약)규격집, (2007).
4. 김희연, 김재인, 김진철, 박지은, 이경진, 김성일, 오재호, 장영미: 국내 유통 중인 농산물의 중금속 함량 모니터링, 한국식품과학회지, **41**, 238-244 (2009).
5. 한은정, 김동규, 한창호, 김옥희, 곽재은, 정삼주: 서울지역 유통 식・약곡용 한약재 중 중금속 함량, 서울시보건환경연구원보, **44**, 126-139 (2008).
6. 이용근: 환경과 인간. 자유아카데미, pp. 217-229 (2005).
7. 하동룡, 박종진, 서정미, 이향희, 오무술, 김은선, 박종태: 광주지역 유통 건조농산물의 유해물질 실태조사, 광주보건환경연구원보, pp. 1-16 (2008).
8. 오창환, 서동원, 육창수, 이영종, 장승엽, 제금련, 박주영, 이종필, 성락선, 박지용, 고성권, 이평재: 건조방법에 따른 한약재 중 이산화황 잔류량 및 지표성분 변화, 생약학회지, **38**, 299-304 (2007).
9. 이화정, 곽효선, 성준현, 최장덕, 최용훈, 최선희, 최정희, 김일, 김광수, 이승경, 최주희, 이주연, 소유섭, 이전영, 황아름, 이유성, 최은옥, 채갑용: 신선식품 중 천연유래 이산화황 함량 모니터링, 식품의약품안전청연구보고서, **6**, 539-545 (2002).
10. 김미경, 허문희, 이창희, 진종성, 진선경, 이영자: 유통 한약재의 잔류이산화황에 대한 모니터링, 생약학회지, **35**, 276-282 (2004).
11. 신영민, 조태용, 이광수, 김성훈, 박홍재, 임동길, 이창희, 김우성, 채갑용, 이영자, 최수영: 유통 한약재의 이산화황 함

유량에 관한 연구, 한국환경과학회지, **13**, 1109-1115 (2004).
12. 김충모, 송병준, 나환식: 생약재에 함유된 이산화황 함유량 조사, 한국식품영양과학회지, **29**, 375-379 (2000).
13. 강길진, 오금순, 조진호, 김형일, 최용훈, 김용재, 박성렬, 고경희, 정지현, 정연찬: 한약재 중 천연유래 이산화황 함유량 및 그 시험법 개선에 관한 연구, 식품의약품안전청연보, **3**, 313-326 (1999).
14. 이영자, 김우성, 이창희, 허문회, 정지윤, 이선화, 김재이, 진종성, 김미경, 진선경, 이명자, 박영채, 홍기형: 유통 한약재의 잔류농약 및 잔류이산화황에 대한 모니터링, 식품의약품안전청연구보고서, **6**, 678-693 (2002).
15. 오창환, 서동원, 최시내, 박종세: 생약의 잔류이산화황 기준제정 연구, 식품의약품안전청연구보고서, **6**, 964 (2002).
16. 강길진, 오금순, 김형일, 최용훈, 김용재, 정연찬: 생약재 중 천연유래 이산화황 함유량 및 그 출처, 한국식품과학회지, 33, 514-520 (2001).
17. 이향희, 서정미, 오무술, 강인숙, 박종진, 서계원, 하동룡, 김은선: 광주지역 유통 한약재의 유해물질 잔류실태조사, 한국식품위생안전성학회지, 광주보건환경연구원보, pp. 83-90 (2010)
18. 조정희, 김도훈, 김혜수, 오미현, 강인호, 심영훈, 황완균, 명승운, 최병기: 유통한약재 중 내분비계 장애물질로서의 잔류농약에 관한 연구(I), 생약학회지, **31**, 455-458 (2000).
19. 조해전, 황인숙, 최병현, 배청호, 김명희: 한약재중의 잔류농약 분석. 생약학회지, **32**, 200-211 (2001).
20. 정홍래, 김영숙, 김종화, 김명길, 오상헌, 이정복, 김종찬: 유통 한약재의 중금속에 대한 안전성 조사 및 시료 전처리 방법 연구, 경기도보건환경연구원보, pp. 19-27 (2007).
21. 차윤엽, 허성규, 김동건, 백태현, 서형식, 박희수, 김병우, 권기록, 이승기, 유준상, 손영주, 선승호, 차배천, 서승학: 한약재내 중금속 함량 및 잔류농약 분석, 동의생리병리학회, **21**, 226-230 (2007).
22. 한국작물보호협회, 농약사용지침, 173-577, 2011.
23. 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장억, Chloropyrifos 및 Chlorothalonil의 사과 생산단계별 잔류특성. 한국환경농학회지, **22**, 130-135, 2003.