

## 생약재에 함유된 이산화황 함유량 조사

김충모 · 송병준 · 니환식<sup>†</sup>

전라남도 보건환경연구원 식품약품분석과

### Determination of Sulfite Contents in Medicinal Herbs

Choong-Mo Kim, Byung-Jun Song and Hwan-Sik Na<sup>†</sup>

Food & Drug Analysis Division, Health and Environment Institute of Chollanamdo,  
Kwang-Ju 502-201, Korea

#### Abstract

A modified Monier-Williams method is described for the determination of sulfite contents in medicinal herbs. Comparative study was performed on sulfite contents among thirteen domestic medicinal herbs and imported one. Sulfite contents were not detected in all the domestic medicinal herbs (14 different varieties) except Liriopsis Tuber (16.9 ppm), Paeoniae Radix (56.0 ppm) and Dioscoreae Radix (67.7 ppm). In case of imported medicinal herbs, the contents of sulfite in Lonicerae Flos, Platycodi Radix, Pinelliae Rhizoma, Stemonae Radix, Aconiti Tuber, Moricortex Radicis, Acori Graminei Rhizoma and Fritillariae Bulbus among the thirteen imported medicinal herbs were 653.4, 628.9, 37.7, 11.7, 82.4, 82.7, 98.0 and 497.0 ppm, respectively. Sulfite contents in domestic medicinal herbs were extremely low compared to that of imported medicinal herbs.

**Key words:** medicinal herb, sulfite content

#### 서 론

오랫동안 이산화황(아황산 염)을 보존료(항미생물제), 표백제(갈변 억제), 산화방지제(항산화제)로서 식품 등 많은 분야에 널리 사용하여 왔으며, SO<sub>2</sub>로서 규제되고 있다(1). 이산화황(sulfur dioxide, SO<sub>2</sub>)은 기체 상태를 아황산 가스라고도 하며 무색으로서 자극성 있는 냄새를 가지고 있고, 그 수용액은 아황산을 포함하고 있다. 환원성을 가지고 수분이 있으면 아황산으로서 각종 색소를 표백하고 그밖에 섬유, 표백 또는 환원제, 발효를 방해하는 저장 용으로도 사용되고 있으나, 독이 있어 공기 속의 함유율이 0.003%(30 ppm)이상이면 식물이 말라죽고, 0.012%(120 ppm)이상이면 인체에 해롭다고 한다(2). 식품에 사용하도록 허용된 이산화황 염류는 sulfur dioxide, sodium sulfite, sodium bisulfite, potassium bisulfite, sodium metabisulfite, potassium metabisulfite 등 6종류가 있으며, 이는 1959년 이후 Food and Drug Administration (FDA)에서 Generally Recognized As Safe(GRAS)로 인정하는 물질이 되었다(3).

최근 들어 식품에 함유된 이산화황에 의해 일부 사람들에게 과민 반응이 나타나고 있으며, FDA의 조사 결과에 따르면 이러한 증상은 사망을 비롯하여 기관지 수축,

두통, 복통, 구토, 현기증, 발진 등 6가지 증상이 보고되고 있다. 특히 천식 환자의 경우에 이산화황에 대해 상당히 민감한 반응을 보이기도 하지만, 과민 반응을 보인 전체 환자들 가운데 약 25%는 천식환자가 아님에도 과민 반응이 나타나는 것으로 알려져 있다(4). 이러한 이유로 인해 소비자들이 그들의 식생활 즉 식품이나 생약 등에 함유된 이산화황 함량에 대한 관심이 더 커지는 실정이다.

현재 한약재(생약재)의 이산화황 자연 함유량은 설정되지 않은 상태이며, 단지 수입되는 한약재에 대한 검사 방법 중 갈근 등 41종에 대한 한약재를 대상으로 표백제에 대한 검사를 변형된 Monier-Williams 방법(5)에 의하여 시행토록 하고 있으며, 그 기준은 검출되어서는 안되는 것(10 ppm 이하의 불검출)으로 규정(6)하고 있다. 지금까지 표백제에 대한 연구는 식품 중 특히 자연 함유량이 많은 식품(7-9)을 대상으로 보고되었거나, 이산화황을 정량하기 위한 분석 방법의 비교(10-13), 보존이나 살균, 표백을 목적으로 허용량을 임의로 첨가한 식품(14)에 국한되어 일부 조사되었으며 생약재에 대한 조사는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 한약재를 구입하여 이산화황 함유량을 조사하였고, 최근 생약재의 수입이 급증함에 따라 동종의 국산 및 수입산 한약재를 구입하여 비교 검토하여 유통되는 한약재에 함유되어 있는 이산화

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

황 함량에 대한 기초자료로 제공하고자 하였으며, 또한 생약을 “탕”으로 음용하는 것을 감안하여 약탕기를 이용하여 달인 후 우려낸 한약액을 시험용액으로 하여 이산화황 함량을 조사하여 소비자들이 한약을 섭취하는데 있어서 안전성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 생약재(한약재)는 1999년 전라남도 에 위치한 한약방 및 도매상에서 국내산(27종) 및 수입산(26종)으로 총 53종을 구입하여 사용하였다.

### 실험방법

각 시료의 이산화황 분석은 식품공전 별책 19. 아황산, 차아황산 및 그 염류 시험법(15)에 따라 다음과 같이 시험하였다. 시료와 4 N 염산 90 mL, 5% 에탄올 용액 100 mL를 플라스크에 넣은 후 냉각기에 물을 공급하고 질소가스를 가스주입관을 통하여 0.21 L/min 속도로 통과시킨다. 1시간 45분 동안 가열하여 3% 과산화수소 용액 30 mL를 넣은 수기에 포집한 후, 이 용액을 0.01 N 수산화나트륨 용액으로 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하여 아래 식에 의하여 이산화황의 양을 계산하였다.

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

V : 0.01 N NaOH의 소비량(mL)

f : 0.01 N NaOH의 역가

S : 시료(한약재)의 양(g)

### 탕(한약액)의 조제

한약액, 즉 탕은 대응 약탕기(DWP-188T, Korea)를 사용하여 시료 약 60 g 정도를 정밀히 취해 증류수 1000 mL를 넣은 후 한약 1첩을 달일 때의 방법에 준하여 남은 양이 200~300 mL가 될 때까지 가열시간을 2시간 30분 가열하여 한약액을 조제하였다. 만들어진 한약액 전체를 이산화황 분석용 시료로 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 생약재의 이산화황 분석

생약재(국산 14건, 수입산 13건)를 대상으로 조사한 이산화황 함유량은 Table 1과 같다. 국산 생약재의 경우 14건 중 11건(강황, 건강, 고본, 당귀, 백부자, 백지, 백수오, 사삼, 천궁, 택사, 황기)이 불검출이었으며, 수입산 생약재는 13건 중 5건(감수, 백염, 삼능, 제니, 행인)에서 불검출을 보였다. 불검출율은 국산 생약재의 경우 검사 건수의

78.6%에 해당하며, 수입산의 경우 38.5% 정도가 생약재 중 이산화황을 함유하지 않은 것으로 나타났다. 맥분동(국산)과 백부근(수입산)의 경우는 각각 16.9 ppm과 11.7 ppm으로 아주 적은 양이지만 이산화황이 검출되었으며, 반하(수입산) : 37.1 ppm, 백작약(국산) : 56.0 ppm, 부자(수입산) : 82.4 ppm, 산약(국산) : 67.7 ppm, 상백피(수입산) : 82.7 ppm, 석창포(수입산) : 98.0 ppm으로 100 ppm 수준은 넘지 않았으나 비교적 많은 함량을 갖는 것으로 나타났으며, 또한 금은화(수입산)는 653.4 ppm, 길경(수입산) : 628.9 ppm, 패모(수입산)의 경우 497.0 ppm으로 타 시료에 비해 이산화황 함량이 상당히 높은 것으로 나타났다.

식품공전(6) 및 첨가물 공전 규정(16)에 의하면 식품의 경우 이산화황 및 그 염류는 대상 시료에 따라 30~300 ppm 이하이며, 생약재 중의 이산화황은 검출되어서는 안 되는 것(단, 10 ppm 이하는 불검출)으로 명시하고 있다. 생약재의 구입 및 수입 시기나 장소가 달라짐으로 인해 이산화황 함유량에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 생약재 중에서 국산 2건(산약, 천화분)과 수입산 7건(갈근, 남성, 반하, 상백피, 석창포, 제니, 패모)을 대상으로 시기 및 지역을 달리하여 구입한 시료를 대상으로 검사한 결과는 Table 2와 같다. 생약재의 구입 장소가 달라지면서 생약재에 함유된 이산화황 함유량이 서로 다른 양상을 볼 수 있었다. 일부 시료에서의 경우 지역에 관계없이 동일하게 불검출을 보이는 경우도 있었지만(data not shown), 수입산인 반하의 경우 지역에 따라 A 지역의 37.1 ppm과 B 지역의 302.0 ppm으로 약 8배까지 차이를 보였으며 이는 검출되어서는 안 되는 수입 한약재의 검사 기준을 초과하는 결과이다.

### 국산 및 수입산 생약재에 대한 이산화황 분석

전라남도내에서 유통되는 생약재 중 국산과 수입산과의 이산화황 함량 차이를 조사하기 위하여 13종의 생약재를 대상으로 각각 국산과 수입산을 구입하여 분석하였다. 생약재를 유통하거나 수입할 때에 장시간이 소요되므로 미생물에 의한 부패나 갈변이 되는 요인이 되며, 또한 생약재의 건조를 위해 과거 연탄불에 의한 간접열로 건조를 일부 실시하여 왔었다. 따라서 생약재에 자연적으로 함유된 함량을 제외하고는 이러한 요인들에 의해 이산화황이 직·간접적으로 첨가되었을 것으로 판단된다.

Table 3은 국산 및 수입산 한약재에 대한 이산화황을 분석하여 나타난 결과로 국내산의 경우 13종의 생약 중 천화분(29.5 ppm)을 제외하고 모든 시료가 불검출이었으며, 수입산의 경우 갈근, 복부자, 오가피, 의이인, 전호, 형개 등 6종만이 불검출을 보였다. 또한, 검출되는 수입산 생약재 중 건지황 : 28.8 ppm, 파루인 : 30.2 ppm, 지실 : 15.6 ppm으로 비교적 낮은 함량이 검출되었으나, 나머지 4종의 경우 구기자 : 830.6 ppm, 남성 : 117.8 ppm, 우슬

**Table 1. Determination of sulfite contents in the various medicinal herbs by modified Monier-Williams method**  
(unit : ppm)

Name of medicinal herbs		Country of origin	Means
Korean	English		
Kamsu (甘遂)	Euphorbiae Kansui Radix	I <sup>1)</sup>	N.D. <sup>4)</sup>
Kanghwal (羌活)	Angelicae Koreanae Radix	D <sup>2)</sup>	N.D.
Keunkang (乾薑)	Zingiberis Rhizoma	D	N.D.
Kobon (蘘本)	Angelicae Tenuissimae Radix	D	N.D.
Kumeunhwa (金銀花)	Lonicerae Flos	I	653.4 ± 4.5 <sup>3)</sup>
Kilkyong (桔梗)	Platycodi Radix	I	628.9 ± 57.4
Danggwi (當歸)	Angelicae Gigantis Radix	D	N.D.
Maekmundong (麥門冬)	Liriope Tuberosa	D	16.9 ± 3.5
Banha (半夏)	Pinelliae Rhizoma	I	37.1 ± 4.3
Baekyeum (白朮)	Ampelopsis Radix	I	N.D.
Baekbukeun (白部根)	Stemonae Radix	I	11.7 ± 4.0
Baekbuja (白附子)	Aconiti Coreani Tuber	D	N.D.
Baeksuo (白首烏)	Cynanchi Radix	D	N.D.
Baekjakyak (白芍藥)	Paeoniae Radix	D	56.0 ± 8.5
Baekji (白芷)	Angelicae Dahuricae Radix	D	N.D.
Buja (附子)	Aconiti Tuber	I	82.4 ± 5.3
Sasam (沙參)	Adenophora Radix	D	N.D.
Sanyak (山藥)	Dioscoreae Radix	D	67.7 ± 7.4
Samneung (三稜)	Scirpi Rhizoma	I	N.D.
Sangbaekpi (桑百皮)	Moricortex Radicis	I	82.7 ± 7.9
Seokchangpo (石菖蒲)	Acori Graminei Rhizoma	I	98.0 ± 9.6
Jeni (薺尼)	Remotiflorae Radix	I	N.D.
Chunkung (川芎)	Cnidii Rhizoma	D	N.D.
Taeksa (澤瀉)	Alismae Rhizoma	D	N.D.
Paemo (貝母)	Fritillariae Bulbus	I	497.0 ± 57.1
Hwangki (黃芪)	Astragali Radix	D	N.D.
Hengin (杏仁)	Armeniaca Semen	I	N.D.

<sup>1)</sup>I: Imported medicinal herbs.

<sup>2)</sup>D: Domestic medicinal herbs.

<sup>3)</sup>Mean ± standard deviation of three measurement.

<sup>4)</sup>N.D. means the calculated values less than 10 ppm.

**Table 2. Determination of sulfite contents in medicinal herbs collected in two sites by modified Monier-Williams**  
(unit : ppm)

Name of sample	Country of origin	Sampling Sites	
		A <sup>1)</sup>	B <sup>2)</sup>
Kalkeun (葛根, Puerariae Radix)	I <sup>3)</sup>	25.3	N.D. <sup>5)</sup>
Namseong (南星, Arisaematis Rhizoma)	I	108.4	209.1
Banha (半夏, Pinelliae Rhizoma)	I	37.1	302.0
Sanyak (山藥, Dioscoreae Radix)	D <sup>4)</sup>	63.8	78.5
Sangbaekpi (桑百皮, Moricortex Radicis)	I	82.7	58.8
Seokchangpo (石菖蒲, Acori Graminei Rhizoma)	I	98.0	N.D.
Jeni (薺尼, Remotiflorae Radix)	I	N.D.	130.4
Cheunhwabun (天花粉, Trichosanthis Radix)	D	N.D.	38.9
Paemo (貝母, Fritillariae Bulbus)	I	278.0	413.8

<sup>1)</sup>A: Collected in Hwasun.

<sup>2)</sup>B: Collected in Damyang.

<sup>3)</sup>I: Imported medicinal herbs.

<sup>4)</sup>D: Domestic medicinal herbs.

<sup>5)</sup>N.D. means the calculated values less than 10 ppm.

: 977.2 ppm, 천화분 : 278.0 ppm으로 상당히 높은 함량이 검출되었다. 특히 우슬과 구기자의 경우에는 검출량이 거의 1000 ppm에 가까워 본 실험에 이용된 생약재 중 가장 높은 함량을 갖고 있는 것으로 나타났다.

약탕기로 제조한 탕(한약액)에 대한 이산화황 분석 유통되는 생약재는 한약을 달여서 액상으로 섭취하는

것이 일반적인 방법인데 한약을 달이는 과정 중 이산화황 함량의 변화 정도를 조사하여 실제 소비자들이 한약을 섭취하는데 이산화황이 영향을 줄 수 있는지를 살펴보기 위하여 최초 구입한 생약재 중 함유량이 100 ppm 이하인 시료 3건(맥문동, 반하, 산약)과 100 ppm에서 200 ppm 사이의 시료 2건(납성, 제니)과 200 ppm 이상의 많은 양을 함유한 시료 5건(구기자, 금은화, 길경, 우슬, 패모)을 취

Table 3. Determination of sulfites in domestic and imported medicinal herbs by modified Monier-Williams method (unit : ppm)

Name of medicinal herbs		Country of origin	
Korean	English	Domestic	Imported
Kalkeun (葛根)	Puerariae Radix	N.D. <sup>2)</sup>	N.D. <sup>2)</sup>
Keunjihwang (乾地黄)	Rehmanniae Radix	N.D.	28.8 ± 3.2
Kwaruin (瓜蒌仁)	Trichosanthis Semen	N.D.	30.2 ± 5.6
Kugija (枸杞子)	Lycii Fructus	N.D.	830.6 ± 39.7
Namseong (南星)	Arisaematis Rhizoma	N.D.	117.8 ± 18.6
Bokbunja (覆盆子)	Rubi Fructus	N.D.	N.D.
Ogapi (五加皮)	Acanthopanacis Cortex	N.D.	N.D.
Wooseol (牛膝)	Achyranthis Radix	N.D.	977.2 ± 34.7
Euiin (薏苡仁)	Coicis Semen	N.D.	N.D.
Jeonho (前胡)	Anthrisci Radix	N.D.	N.D.
Jisil (枳實)	Ponciri Fructus	N.D.	15.6 ± 3.8
Chunhwabun (天花粉)	Trichosanthis Radix	29.5 ± 13.3 <sup>1)</sup>	278.0 ± 16.4
Hyenggae (荊芥)	Nepetae Spica	N.D.	N.D.

<sup>1)</sup>Mean ± standard deviation of three measurement.

<sup>2)</sup>N.D. means the calculated values less than 10 ppm.

Table 4. Contents of sulfite in hot water extracts from various medicinal herbs (unit : ppm)

Name of sample	Sulfite contents		Rate of decrease (%)
	Raw	After extracted	
Kugija (枸杞子, I <sup>1)</sup> )	786 ~ 874	48.0	93.9 ~ 94.5
Kumeunhwa (金銀花, I)	650 ~ 656	203.1	68.8 ~ 69.1
Kilkyong (桔梗, I)	598 ~ 695	50.5	91.6 ~ 92.8
Namseong (南星, I)	99 ~ 117	38.7	60.9 ~ 66.9
Maekmundong (麥門冬, D <sup>2)</sup> )	16 ~ 20	N.D. <sup>3)</sup>	100
Banha (半夏, I)	34 ~ 39	N.D.	100
Sanyak (山藥, D)	60 ~ 66	23.4	61.0 ~ 64.5
Wooseol (牛膝, I)	969 ~ 1015	210.7	78.3 ~ 79.2
Jeni (薺尼, I)	124 ~ 136	36.2	70.8 ~ 73.4
Paemo (貝母, I)	504 ~ 549	120.6	76.1 ~ 78.0

<sup>1)</sup>I: Imported medicinal herbs.

<sup>2)</sup>D: Domestic medicinal herbs.

<sup>3)</sup>N.D. means the calculated values less than 10 ppm.

하여 실험한 결과는 Table 4와 같다.

생약재를 분석한 결과 비교적 이산화황 함량이 적은 시료인 맥문동과 반하는 약탕기로 달인 결과 그 함량이 감소하여 불검출을 보였으며, 산약은 60~66 ppm 정도에서 23.4 ppm으로 약 60% 정도의 감소율을 보였다. 그러나 원래 생약에 다량 함유되어 있는 경우인 금은화, 패모, 우슬의 경우에는 생약을 달여서 추출한 액을 검사하여도 그 함량이 상당히 높아 각각 203.1, 120.6, 210.7 ppm으로 나타났다. 또한 구기자의 경우에는 786~874 ppm이었던 이산화황 함량이 48.0 ppm 수준으로 낮아져 불검출을 보인 시료를 제외하고 감소율이 94% 정도로 가장 크게 나타났다.

이상의 결과로 보아 실제 섭취하는 형태로 제조된 한약액은 이산화황 잔류도가 특히, 원래 함량이 높은 시료의 경우에 있어서 큰 폭으로 감소시키는 하나 인체에 유해할 정도의 잔류량이 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 한약재에 대한 이산화황 잔류량이나 자연 함유량을 조사

및 설정해야 하는 필요성을 느꼈으며, 표백제를 검사해야 하는 41종의 한약재 뿐만 아니라 그 외 다른 한약재에 대해서도 허용기준 등을 설정하여 소비자들이 안심하고 섭취하도록 해야 할 것으로 사료된다.

## 요 약

이산화황 함유량에 대해 한약재를 대상으로 실험하였으며, 한약을 달여서 탕으로 섭취하는 점을 감안하여 한약을 달인 액을 시료로 이산화황 함량을 조사하여 소비자들이 한약을 달여서 섭취하는 과정에 안전성을 검토하고자 실험을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 생약재 중 이산화황 함유량은 국산 14건중 맥문동(16.9 ppm), 백작약(56.0), 산약(67.7)이 검출되었으며, 수입산은 13건중 금은화(653.4 ppm), 길경(628.9), 반하(37.1), 백부근(11.7), 부자(82.4), 상백피(82.7), 석창포(98.0), 패모(497.0)에서 이산화황이 검출되었다. 구입 시기 및 장소를 달리

하여 구입한 생약재는 시기나 장소가 달라지면서 생약재에 함유된 이산화황 함량이 서로 차이가 있음을 알 수 있었다. 국산과 수입산과의 이산화황 함량 차이를 조사한 결과 국산의 경우에는 천화분 1건(29.5 ppm)을 제외한 나머지 시료에서 불검출을 보였으나, 수입산의 경우 13건중 7건(건지황, 과루인, 지실, 구기자, 남성, 우슬, 천화분)이 검출되어, 수입산이 국산보다 이산화황을 더 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 약탕기로 한약액을 달여서 검사한 결과 최초 구입한 생약재의 함유량보다 이산화황 함량이 감소하는 경향을 보였으나, 원래 생약에 다량 함유되어 있는 경우에는 최종 잔류되는 함유량도 높게 나타났다.

### 문헌

1. 日本食品衛生學會編：食品中の食品添加物分析法. 食品衛生學雜誌, **33**, 82-83 (1992)
2. 김병희 : 이화학사전. 성문각, 서울, p.976 (1983)
3. FDA : *Code of Federal Regulations, Food and Drug Admin.* Washington D.C., Title 21, Section 182 (1984)
4. Sullivan, D.M. and Smith, R.L. : Determination of sulfite in foods by ion chromatography. *Food Technol.*, **July**, 45-48 (1985)
5. AOAC : *Official Methods of Analysis*. 16th ed., Assoc. Offic. Anal. Chem., Washington D.C., ch.47, p.29-30 (1984)
6. KFDA : *Korean Food Code*. Munyoungsa, Seoul, p.252 (1999)
7. Kim, H.J., Kim, Y.K. and Smith, M. : Sulfite analysis by ion exclusion chromatography : Applications to the food and beverage industries. *Food Technol.*, **Nov.**, 113-115 (1988)
8. 紫田 正 : 生鮮食品及び加工食品中の天然由來の亞硫酸含有量. 食品衛生學雜誌, **34**, 303-313 (1993)
9. Holak, W. and Patel, B. : Differential pulse polarographic determination of sulfites in foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**, 572-578 (1987)
10. Lawrence, J.F. and Chadha, R.K. : Determination of sulfite in foods by headspace liquid chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**, 930-933 (1988)
11. Perfetti, G.A., Joe, F.L. and Diachenko, G.W. : Liquid chromatographic determination of sulfite in grapes and selected grape products. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 903-906 (1989)
12. Holak, W. and Specchio, J. : Determination of sulfites in foods by simultaneous nitrogen purging and differential pulse polarography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 476-480 (1989)
13. Sullivan, J.J., Hollingworth, T.A., Wekell, M.M., Newton, R.T. and Larose, J.E. : Determination of sulfite in food by flow injection analysis. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 542-546 (1986)
14. Ough, C.S. and Crowell, E.A. : Use of sulfur dioxide in winemaking. *J. Food Sci.*, **52**, 386-388 (1987)
15. KFDA : *Korean Food Code* (a separate volume). Munyoungsa, Seoul, p.422-423 (1999)
16. KFDA : *Korean Food Ingredient Code*. Munyoungsa, Seoul, p.236-237 (1998)

(2000년 2월 28일 접수)