

생약재중 천연유래 이산화황 함유량 및 그 출처

장길진* · 오금순 · 김형일 · 최용훈¹ · 김용재 · 정연찬
식품의약품안전청, ¹경인지방식품의약품안전청

Naturally Occurring of Sulfur Dioxide in Medicinal Herbs (Crude Drug Materials) and Its Origin

Kil Jin Kang*, Geum Soon Oh, Hyung Il Kim, Yong Hoon Choi¹,
Yong Jae Kim and Youn-Chan Chung

Korea Food & Drug Administration

¹Kyungin regional Korea Food & Drug Administration

Naturally occurring sulfur dioxide in medicinal herbs(crude drug materials) and its origin was investigated. Sulfur dioxide content in 28 kinds (101 samples) of medicinal herbs was studied by two different methods, Monnier-Williams and acid-distillation ion chromatography. Generally, less than 5 ppm of sulfur dioxide was found from the tested herbs. In some herbs, Monnier-Williams method showed higher level of sulfur dioxide than acid-distillation ion chromatography probably due to the presence of volatile organic acid presence in herbs. Naturally occurring sulfur dioxide measured in medicinal herbs may be derived from sulfur compounds of medicinal herbs.

Key words: sulfites, sulfur dioxide, sulfur compounds, medicinal herbs(crude drug material)

서 론

일부 생약재는 박피하거나 세단하여 건조할 때 polyphenol oxidase 등의 효소에 의한 갈변화 현상이 일어나 생약재의 외관적 품질을 저하시키므로^(1,2) 이러한 현상을 방지하기 위하여 생약재 건조가공시에 아황산염 등을 사용하고 있다.

아황산염의 표백작용은 환원 작용에 의존하기 때문에 시간이 지나면 다시 복원이 되므로 일반적으로 과잉의 아황산염을 사용하고 있다. 이로 인하여 생약재 중에는 다량의 아황산염이 잔류하게 된다. 아황산염은 생체 내에서 빠르게 산화되어 황산염으로 되어 아황산을 유리하여 위장을 쉽게 자극하므로 건강에 좋지 않은 영향을 미친다⁽³⁾. 생약재에서의 아황산염류 사용은 이산화황(SO₂)으로서 그 잔류량을 규제하고 있다.

그러나 생약재 중에는 마늘(마늘에서 측정된 천연유래 이산화황은 50 ppm 이상임)과 같이 천연유래 이산화황이 존재하는지 또는 존재한다면 얼마나 함유하고 있는지 그리고 그

원인이 무엇인지에 대하여 전혀 밝혀져 있지 않다. 따라서 생약재에서 이산화황이 검출될 경우 인위적으로 첨가한 것인지 또는 천연적으로 존재할지 판별이 어려우므로 이산화황의 사용 유무를 판별하는데 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 생약재 중에 천연적으로 존재하는 이산화황 함유량을 조사하고 그 출처가 어디에 있는지를 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 생약재가 이산화황을 천연적으로 얼마나 함유하고 있는지를 조사하고 생약재중 천연유래 이산화황의 존재근거를 규명하고자 다량의 황함유 향신료인 마늘의 황화합물을 분석하므로써 황화합물이 분석방법에 따라 이산화황으로 변화하는지를 확인하였다.

재료 및 방법

실험재료

생약재중 표백제 사용 규제대상인 28종 101건을 2000년 6월과 10월에 걸쳐 전국 각지에서 채취하였다. 채취된 시료는 수세 후 자연건조하고 분쇄하여 40 mesh로 한 다음 냉동 저장하면서 시료로 사용하였다.

천연유래 이산화황 측정

시료는 모니어 윌리엄스변법⁽⁴⁾과 산 증류 이온 크로마토

*Corresponding author : Kil-Jin Kang, Department of Food Evaluation, Korea Food & Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyung-gu, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1665
Fax: 82-2-380-4892
E-mail: kjkang@kfda.go.kr

그래피법⁶⁾(전기전도도 검출기)에 의해 정량 하였다.

모니어 윌리엄스변법은 모니어 윌리엄스 증류장치를 이용하여 플라스크에 증류수 400 mL와 시료 약 50 g 그리고 5% 에탄올 100 mL를 넣고 질소가스를 0.2 L/min 속도로 주입하면서 15분 동안 warming up 하였다. 다시 플라스크에 4 N HCl 90 mL를 넣은 후 1시간 45분간 가열하여 메틸레드 지시약이 첨가된 3% 과산화수소용액 30 mL를 넣은 수기에 이산화황을 포집하였다. 수기(H₂O₂)에 H₂SO₄ 형태로 포집된 이산화황은 NaOH로 적정하여 산출하였다⁴⁾.

산 증류(acid distillation)이온 크로마토그래피 법에 의한 이산화황의 정량은 먼저, 산 증류 장치를 이용하여 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 물 40 mL, 에탄올 4 mL, 그리고 시료 5~15 g을 넣고 질소가스를 0.5~0.6 L/min속도로 3분간 흘려 냉각관내의 이산화황을 배출시켰다. 다시 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 4 N HCl 20 mL를 넣고 분첸버너를 사용하여 12분간 가열하여 이산화황을 3% H₂O₂ 25 mL를 넣은 2구 플라스크(H₂O₂)에 H₂SO₄ 형태로 포집하였다. 포집된 이산화황은 ion chromatography-conductivity detector를 이용하여 SO₄²⁻을 분석하므로써 정량 하였다.

분석기기는 Ion chromatography(DIONEX사, 모델 DX-500), 칼럼은 Ion-Pac AS14(4×250 mm), 용매는 5 mM Na₂CO₃,

3 mM NaHCO₃, 유속은 1.2 mL/min, 시료주입량은 0.5 mL 그리고 검출기는 Suppressed conductivity(DIONEX사, 10 SFS ASRS-II)를 사용하여 분석하였다.

이산화황의 표준용액 농도는 다음과 같이 계산하여 사용하였다⁶⁾.

$$\text{Sulfite의 농도(SO}_2\text{로서 ppm)} = (\text{mg} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \times 5.08) / 1 \text{ L}$$

한약재중 천연유래 황화합물 분석

휘발성 황화합물의 추출은 연속 증류 추출장치(Likens and Nikerson type simultaneous steam distillation and extraction apparatus, SDE)로 상압에서 2시간 동안 추출하였다.

이때 휘발성 황화합물의 추출용매는 n-pentan과 diethylether 혼합용매(1 : 1) 200 mL를 사용하였다. 추출 후 추출용매는 무수 Na₂SO₄를 첨가하여 4°C에서 하룻밤 방치하여 수분을 제거하고 농축하여 GC/MS로 분석하였다.

GC칼럼은 HP-5ms(crosslinked 5%HP ME Siloxane)을, 유속은 헬륨을 1.0 mL/min으로 하고 오븐 온도는 40°C에서 15분간 유지한 다음, 분당 5°C씩 상승시켜 240°C에서 10분간 유지하였다. Inlet 온도는 250°C, detector 온도는 270°C, 그리고 slit ratio는 1 : 20으로 하였다⁷⁾.

Table 1. Content of sulfur dioxide in medicinal herbs

Medicinal herbs	(n)	Sulfur dioxide (ppm)	
		m-Monnier williams method	AD-IC
Pueraris root (갈근)	4	1.3±0.67 ¹⁾	0.6±0.17
Liriope tuber (맥문동)	2	2.4±0.14	1.6±0.61
Platycodon root (길경)	5	2.9±0.48	0.5±0.01
Dioscorea rhizome (산약)	4	1.5±0.43	0.5±0.01
Achyranthes root (우슬)	5	3.4±0.94	1.0±0.17
Cnidium rhizome (천궁)	2	1.8±0.28	0.8±0.13
Korean angelica (당귀)	7	2.9±0.79	1.1±0.46
Acori graminei rhizoma (석창포)	1	1.2±0.00	0.4±0.00
Coix seed (의이인)	4	0.6±0.77	0.5±0.07
Adenophorae radix (사삼)	8	3.4±0.52	0.7±0.30
Ginger (건강)	3	1.2±0.40	0.6±0.06
Angelica dahurica root (백지)	5	2.6±0.56	0.6±0.26
Fritillariae bulbus (패모)	2	2.1±0.14	0.5±0.18
Polygonimultiflori radix (백수오)	3	3.4±2.71	1.4±1.35
Paeoniore radix rubra (백작약)	5	1.9±0.81	0.5±0.24
Paeoniore radix rubra (적작약)	2	1.4±0.00	0.5±0.11
White ginseng (백삼)	5	2.8±0.69	0.7±0.32
Tail ginseng (미삼)	4	3.4±1.15	0.8±0.20
Astragalus root (황기)	5	4.7±0.64	0.7±0.37
Angelicae tenuissimae radix (고본)	4	3.9±2.79	3.2±1.40
Mulberry root-bark (상백피)	2	3.7±0.42	0.5±0.22
Loricerae flos (금은화)	5	3.2±1.39	0.6±0.14
Trichosanthes root (팔루근)	2	1.7±0.63	0.6±0.24
Angelicae koreanae radix (강활)	2	4.2±0.85	2.4±1.98
Alisma rhizoma (택사)	1	2.2±0.00	0.3±0.00
Pinellia tuber (반하)	1	1.4±0.00	0.5±0.00
Arisaematis tuber (천남성)	1	1.8±0.00	0.4±0.00
Gypsophilate radix(은시호)	2	4.0±0.50	0.7±0.20

¹⁾Values are means of triplicate determinations.

결과 및 고찰

한약재중 천연유래 이산화황 함유량

한약재 28종에 대한 천연유래 이산화황을 모니터 윌리암스 변법과 산중류 이온 크로마토그래피법으로 조사한 결과는 Table 1과 같다.

모니터 윌리암스 변법으로 측정된 한약재의 천연유래의 이산화황 함유량은 0.6~4.7 ppm으로 의이인이 0.6 ppm으로 가장 낮았으며 황기가 4.7 ppm으로 가장 높았다.

3 ppm 이상인 한약재는 우슬(3.4 ppm), 사삼(3.4 ppm), 미삼(3.4 ppm), 백수오(3.4 ppm), 황기(4.7 ppm), 고본(3.9 ppm), 상백피(3.7 ppm), 금은화(3.2 ppm), 강활(4.2 ppm), 은시호(4.0 ppm)였으며, 1 ppm 이하인 것은 의이인(0.6 ppm)뿐 이었다.

산 중류 이온 크로마토그래피법에 의해 측정된 천연유래 이산화황 함유량은 0.31~3.20 ppm으로 택사가 가장 낮고 고본이 가장 높은 함유량을 보였다. 이산화황 함유량이 1 ppm 이상인 생약재는 맥분동(1.6 ppm), 우슬(1.0 ppm), 당귀(1.1 ppm), 백수오(1.4 ppm), 고본(3.2 ppm), 강활(2.4 ppm)이었으며, 0.5 ppm 이하인 한약재는 백작약(0.5 ppm), 택사(0.3 ppm), 길경(0.5 ppm), 산약(0.5 ppm), 석창포(0.4 ppm), 의이인(0.5 ppm), 적작약(0.5 ppm), 천남성(0.4 ppm)이었다.

따라서 한약재에서 측정된 천연유래 이산화황 함유량은 두 방법으로 조사한 결과 5 ppm 이하임을 확인할 수 있었다.

두 측정방법에 의한 생약재의 이산화황의 함유량을 비교해 보면 모니터 윌리암스 변법이 산중류 이온 크로마토그래피법 보다 더 많은 양을 나타내었다. 모니터 윌리암스 변법과 이온 크로마토그래피법에 의한 이산화황 함유량의 차이가 2 ppm 이상인 생약재는 길경, 우슬, 사삼, 백지, 백수오, 백삼, 미삼, 황기, 상백피, 금은화, 강활, 은시오 였으며, 1 ppm 이하인 것은 의이인, 갈근, 맥분동, 천궁, 석창포, 건강, 적작약과 고본 이었다.

모니터 윌리암스 변법보다 산 중류 이온 크로마토그래피법이 더 낮은 값을 보인 것은 모니터 윌리암스 변법이 한약

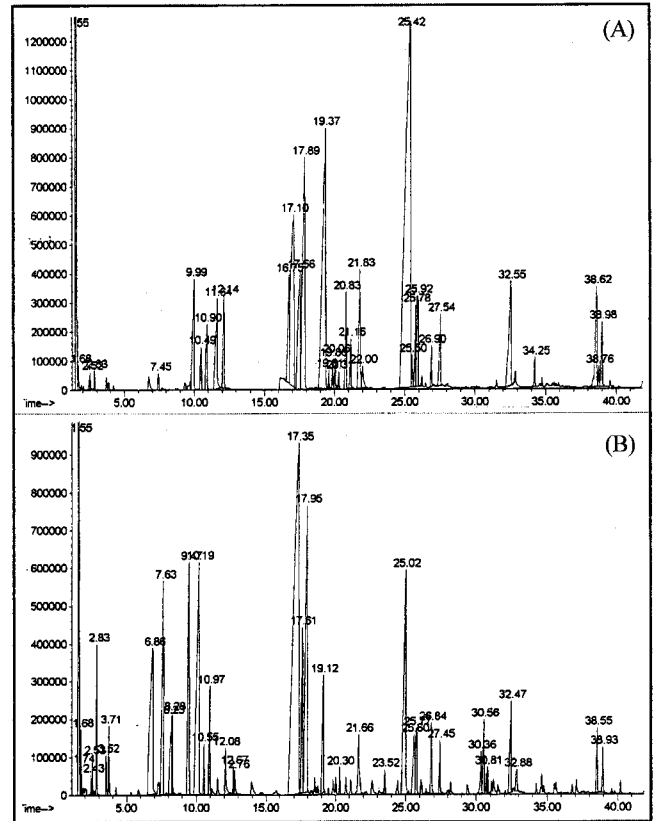


Fig. 1. GC chromatogram of volatile compounds from garlic A: Distillation(H₂O), B: Acid Distillation(HCl).
 Capillary column: HP-5ms (crosslinked 5%HP ME siloxane), Flow rate: Helium (1.0 mL/min), GC-oven Tem.: 40°C(15 min) → 5°C/min → 240°C(10 min), Inlet Tem.: 250°C, Detector Tem.: 270°C, Split ratio: 1 : 20

재중 유기산 등에 영향을 받아 이산화황 이외의 false positive response가 일어났기 때문으로 생각된다.^(8,9)

Table 2. Volatile sulfur compounds identified from garlic by GC/MS

R.T.	Components	Molecule formula	% of total (peak area)	
			Distillation (H ₂ O)	Acid Distillation (HCl)
7.5	1-propene, triobis diallyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	0.20	4.3
10.0	disulfide methyl allyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	2.7	8.4
10.5	C ₄ H ₈ S ₂	C ₄ H ₈ S ₂	(1.8)	(1.8)
10.9				
12.1	dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	1.8	0.7
17.1	diallyl disulfide	C ₆ H ₁₀ S ₂	8.2	26.4
17.5	C ₆ H ₁₀ S ₂	C ₆ H ₁₀ S ₂	20.0	32.7
17.9				
19.6	trimethyl trisulfide	C ₃ H ₆ S ₃	0.2	0.3
20.1	methyl allyl sulfide	C ₄ H ₈ S	0.4	1.1
20.8	3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-ditriin	C ₆ H ₈ S ₂	1.5	-
25.5	diallyl trisulfide	C ₆ H ₁₀ S ₃	27.9	6.7
25.8	methyl thiofuran	C ₆ H ₆ OS	3.6	3.0
26.9	1,2,3,4-tetrathiane	C ₃ H ₆ S ₄	0.5	1.0
27.5	1,4-dimethyl tetrasulfide	C ₂ H ₈ S ₄	1.4	0.7
32.5	diallyl tetrasulfide	C ₆ H ₁₀ S ₄	3.5	1.9

Table 3. Volatile flavor components identified from *Adenophorae radix* by GC/MS

R.T. (min)	Components	% of total (peak area)
1.706	2-Butene, 2-Methyl-2-butene	0.85
2.024	Ethyl acetate, Acetic ether	10.89
2.309	1-Butanol, 2,2-Methylhexane	0.12
2.440	Hexane, 2-Methylhexane	2.22
2.539	Hexane, 3-Methylhexane	3.16
2.670	Hexane, 2,3-Dimethylhexane	0.61
2.868	n-Heptane	3.08
3.262	Methylcyclohexane	0.09
4.260	Toluene	1.08
5.366	N-Hexanal	0.64
6.780	Furfural, 2-Formylfuran	0.35
7.997	trans-2-Hexenal	1.69
8.249	3-Hexen-1-ol	0.65
9.158	2-Hexen-1-ol	0.95
9.432	Cyclopropane, Propylcyclopropane	1.90
12.556	Disulfoton(C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₃)	0.03
20.008	Furan, 2-Amylfuran	0.20
21.696	Benzene, 1-Methyl-2-isopropyl benzene	0.06
21.849	β-Phelladrene	0.07
22.693	Benzeneacetaldehyde, Hyacinthin	0.33
23.438	γ-Terpinene, 1,4-Cyclohexadiene	0.16
25.499	n-Decanal	0.09
27.384	(2Z,4Z,6E)-2,4,6-Undecatriene	0.04
27.515	Benzaldehyde,	0.14
31.713	2,4-Decadienal	0.10
31.767	1,2-Tetramethylenediborane	0.03
32.272	4-Vinyl-2-methoxy-phenol	0.24
33.598	Bicyclo(4,1,0)hept-2-ene	0.42
33.652	2-Docecen-1-al	0.12
35.000	(+)-β-Funebrene	0.05
35.099	2,4-Cyclohexadien-1-one	0.04
35.176	Cyclopropane	0.07
35.768	Cyclopentane, 1-Methylene-2-vinylcyclopentane	0.56
35.987	Geranyl acetone	0.03
36.480	3-tert-Butyl-4-methoxyphenol	0.08
36.655	Alloaromadendrene	0.08
37.510	Phenol, Butylated hydroxytoluene	1.73
38.650	Dodecanoic acid, Lauric acid	0.04
39.483	Hexane	0.03
39.625	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	0.51
40.601	4-tert-Octyl-0-cresol	0.07
41.214	Butylidene phthalide	0.44
41.719	Dotriacontane	0.07
41.806	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	0.39
42.047	Pentadecanal	0.24
43.077	Tetradecanoic acid	0.37
43.176	BHT-aldehyde	0.19
45.094	Myristic acid	0.26
45.291	Tridecane	0.25
45.631	cis-Pinane	0.16
45.850	Dotriacontane	0.07
45.960	2H-1-Bunzopyran-2-one	0.05
46.015	1-Phenyl-1-hexyne	0.25
46.069	2-Phenyltridecane	0.40
46.376	Oxiraneundecanoic acid	0.03

Table 3. Continued

R.T. (min)	Components	% of total (peak area)
47.121	1,2-Benzenedicarboxylic acid, Butyl phthalate	1.76
47.319	Hexadecanoic acid, Palmitic acid	5.62
47.779	Tetradecane, Myristyl chloride	0.10
48.064	Octahydroazulene-6-one	0.19
49.533	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol	0.05
50.354	9,12-Octadecadienoic acid, Linoleic acid	2.47
51.165	1-Cyclohexyl-1-propyne	0.10
51.253	Heptanoic acid, Phenyl ester	0.24
55.100	Hexanedioic acid, Dibutyl adipate	0.10
55.856	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexane, Squalene	0.38

Table 4. Volatile flavor components identified from *Angelicae tenuissimae radix* by GC/MS

R.T (min)	Components	% of total (peak area)
1.709	Propylethylene	0.10
1.994	Ethyl Acetate	0.90
18.521	Sabinene	0.39
20.033	Myrcene	0.15
23.551	γ -terpinene	1.50
24.735	Terpinolene, p-mentha-1,4(8)-diene	0.16
25.349	Linalool	0.10
27.442	2,6-Ethano(1)benzothieno(5,6-6)-oxirene(C ₁₀ H ₁₄ O ₃ S)	0.72
28.056	3-Cyclohexen-1-ol, 4-Terpineol	0.12
30.653	Lianlyl acetate	0.14
31.508	(-)-Bornyl acetate	0.09
32.319	4-Vinyl-2-methoxy-phenol	0.35
32.987	Bicycloelemene	0.42
33.481	Ethanone, Acetophenone	0.20
33.798	Benzeneacetic acid	0.08
34.522	β -elemene	1.01
35.223	β -caryophyllene	0.49
35.618	(Z,E)- α -Farnesene, 1,3,6,10-Dodecatetraene	0.43
35.705	(+)-Aromadendrene, 1H-Cyclopropazulene	0.19
36.078	α -Humulene	0.16
36.155	trans- β -Farnesene	0.25
36.790	Germacrene-D	0.41
36.889	AR-Curcumene	0.53
37.229	α -Bergamotene	2.61
37.316	Bicyclogermacrene	2.44
37.470	β -Bisabolene	0.91
37.557	Phenol	0.18
37.875	β -Sesquiphellandrene	1.40
38.631	Germacrene, 1,5-Cyclodecadiene	0.09
39.311	Spathulenol, 1H-Cyclopropazulen-7-ol	4.69
39.366	δ -Gurjunene	0.25
39.530	Ledene, 1H-Cyclopropazulene	0.17
39.727	1H-Indene	0.13
39.881	Spathulenol, 1H-Cyclopropazulen-7-ol	0.16
40.308	4,8,8-Trimethyl spiro(2,6)non-4,6-diene	0.16
40.549	Isospathulenol	0.64
40.922	1H-Indol-4-ol, 4-Hydroxyindole	1.38
41.579	Butylidene phthalide	6.68
41.821	trans-Bicyclo(5,2,0)non-8-ene	0.74
43.969	Butylidene dihydro-phthalide	8.18
44.549	Butylidene dihydro-phthalide	1.67

Table 4. Continued

R.T (min)	Components	% of total (peak area)
46.456	Hexadecanoic acid, methyl palmitate	0.14
47.344	Tridecanoic acid, Tridecyclic acid	0.71
49.602	Methyl linoleate	0.31
49.711	6-Octadecanoic acid, Methyl 6-octadecenoate	0.17
50.468	9-12-Octadecanoic acid, Linoleic acid	0.78
50.577	9, 17-Octadecadienal, cis, cis-Octadeca-9,17-dienal	0.40

한약재중 천연유래 이산화황의 존재 근거

한약재 중 천연유래 이산화황의 존재 근거를 규명하기 위하여 휘발성 성분을 조사하였다.

천연유래 이산화황이 다량 측정(54.1 ppm)된 마늘에 대한 휘발성 황화합물을 먼저 조사한 결과 GC-MS 스펙트럼은 Fig. 1과 같으며, 그 결과는 Table 2와 같다. 생마늘의 휘발성 황화합물은 전체 휘발성분의 대부분을 차지하였으며 diallyl trisulfide와 diallyl disulfide가 주성분이고 diallyl tetrasulfide, methyl thiofuran, dimethyl trisulfide, methyl allyl disulfide, diallyl sulfide등도 확인되었다. 이러한 결과는 마늘의 향기 성분이 diallyl disulfide와 mono-, trisulfide로 구성되어 있다는 Freeman등⁽¹⁰⁾과 Brodnitz등⁽¹¹⁾의 보고와 유사하였다.

생마늘의 황화합물은 Table 2에서 보는 바와 같이 산(4 N HCl) 증류로 인하여 diallyl trisulfide는 분해가 일어났으며 diallyl disulfide가 전체 황화합물의 50% 이상을 차지하였다. 이렇듯 마늘중 황화합물은 산 증류시 분해되어 이산화황으로 되며, 이때 발생한 이산화황은 황화합물에 의한 원인인 것이다.

모니터 윌리암스 변법에서 이산화황 함유량이 3.4 ppm이고 산 증류 이온 크로마토그래피법에서 0.3 ppm으로 측정된 값의 차가 큰 사삼의 휘발성분은 Table 3과 같다. 사삼은 휘발성분중 ethyl acetate를 10.89% 함유하고 있으며 황화합물인 disulfoton(C₈H₁₀O₂PS₂)을 0.03% 함유하고 있었다.

Table 4는 모니터 윌리암스 변법으로 측정된 이산화황의 값(4.8 ppm)과 산 증류 이온 크로마토그래피법에 의해 측정된 값(4.4 ppm)이 비슷한 고본에 대하여 휘발성 성분을 조사한 결과이다. 고본 중에는 ethyl acetate(0.89%)와, benzene acetate(0.07%)가 소량 함유하고 있었으며 황화합물인 2,6-Ethano(1) benzothieno(5,6-6) oxirene(C₁₀H₁₄O₃S)이 휘발성분의 0.72%를 차지하고 있었다.

산 증류 이온 크로마토그래피법으로 측정된 천연유래 이산화황 함유량이 4.4 ppm인 고본은 황화합물(C₁₀H₁₄O₃S)이 휘발성분의 0.72% 차지하고, 0.3 ppm인 사삼은 황화합물(C₈H₁₀O₂PS₂)이 휘발성분의 0.03%를 차지하고 있었다.

모니터 윌리암스변법과 이온 크로마토그래피법에 의해 측정된 이산화황의 차가 3.1 ppm인 사삼은 전체 휘발성분 중 황화합물이 0.03%이었으며, 두 측정방법에서 그 차가 0.4 ppm으로 작은 고본은 휘발성 황화합물이 0.72%이었다.

사삼중에서 이산화황 함유량을 모니터 윌리암스 변법으로 측정했을 때는 3.4 ppm이던 것이 산 증류 이온 크로마토그래피법으로 측정했을 때는 0.3 ppm으로 감소한 것은 휘발성 유기화합물에 의한 것임을 알 수 있었으며, 모니터 윌리암스

변법(4.8 ppm)이나 산증류 이온 크로마토그래피법(4.4 ppm)에서 이산화황의 측정값의 변화가 적은 고본은 황화합물에 의한 이산화황임을 확인할 수 있었다.

따라서 생약재 중 이산화황 함유량에서 모니터 윌리암스 변법이 산증류 이온 크로마토그래피법 보다 더 많은 양으로 측정된 것은 휘발성 유기화합물에 의한 false positive response (이산화황을 포집하는 과산화수소에 황산 형태로 휘발성 유기산이 존재하여 NaOH로 적정시에 일어나는 오차)에 의한 것이며 그외에 측정된 이산화황은 황화합물에 의한 것임을 확인하였다.

그러므로 한약재에서 측정되는 천연유래 이산화황은 한약재에 존재하는 황화합물의 존재에 의한 것으로 판명되었으며 이는 산 증류 이온 크로마토그래피법에 의해 정확히 측정할 수 있었다.

요 약

표백제 규제 대상인 한약재 28종 101건을 재배 현장에서 채취하여 수세, 건조 후 천연유래 이산화황 함유량을 모니터 윌리암스 변법과 산증류-이온 크로마토그래피법으로 조사하고 그 출처를 규명하였다. 모니터-윌리암스 변법으로 측정된 한약재의 천연유래의 이산화황 함유량은 0.6-4.7 ppm으로 의 이인(0.6 ppm)이 가장 낮았으며 황기(4.7 ppm)가 가장 높았으나 산증류-이온 크로마토그래피법에 의해 측정된 천연유래 이산화황 함유량은 0.31-3.20 ppm으로 택사(0.31 ppm)가 가장 낮고 고본(3.3 ppm)이 가장 높은 함유량을 보였다. 시험법에 따른 측정값의 차이 및 이산화황의 출처를 규명하기 위하여 GC-MS로 휘발성분을 분석한 결과, 측정값의 차이는 모니터 윌리암스 변법에서 휘발성 유기화합물에 의한 false positive response로 일어났으며, 한약재에서 측정되는 천연유래 이산화황은 한약재가 함유하고 있는 휘발성 황화합물에 기인함을 확인하였다.

문 헌

1. Tong, C.C.S. and Hick, K.B. Sulfate polysaccharide inhibition browning of apple juice diced apples. J. Agric. Food Chem. 39: 1719-1725 (1991)
2. Vumous-Vigyazo, L. Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 15: 49-56 (1981)
3. FAO/WHO: Guide to the safe use of food additives, 2nd series (1979)
4. AOAC official method 962.16 in Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th ed. vol. II: Cunniff, P., Ed. (1995)

5. Kang, K.J., Ko, K.H. and Chung, Y.C. Determination of sulfites by acid distillation-ion chromatography method. Korean J. Food Sci. Technol. In press
6. AOAC official method 990.31 in Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th ed.m vol. II: Cunniff, P., ed. (1995)
7. Kang, K.J., Oh, K.S., Kim, Y.J. and Chung, Y.C. Naturally occurring sulfur dioxide and improvement of its determination method in medical herbs. The Annual Report of KFDA 3: 313-326 (1999)
8. Shibata, T. Improvement of Colorimetric microdetermination of sulfites in various foods by using the modified Rankine Apparatus. Japan J. Food Hygiene 31: 57-66 (1990)
9. Kim, H-J., Kim, Y-K. and Smith, M. Sulfite analysis by ion exclusion chromatography: Application to the food and beverage industries. Food Technol. 42: 113-116 (1988)
10. Freeman, G.G. and Mossadeghi, N. Influence of sulfate nutrition of the flavor components of garlic and wild onion. J. Sci. Fd, Agric. 22: 330-335 (1971)
11. Brodnitz, M.H., Pascale, J.V. and Derslice, L.V. Flavor components of garlic extracts. J. Agr. Food Chem. 19: 273-276 (1971)

(2001년 2월 1일 접수)