

유통 한약재의 산패에 따른 품질변화 및 산패 저감화 연구

박영애* · 고숙경 · 이현경 · 최은정 · 홍성초 · 박운선 · 정지현 · 박주성 · 신용승

서울시보건환경연구원 강북농수산물검사소

Study on Quality Changes Caused by Rancidity and Methods to Reduce Rancidity for Domestically Distributed Herbal Medicines

Young-Ae Park*, Suk-Kyung Ko, Hyun-Kyung Lee, Eun-Jung Choi, Sung-Cho Hong, Yun-Seon Park, Ji-Hun Jung, Ju-Sung Park, and Yong-Seung Shin

Gangbuk Agro-Fishery Products & Herbal Medicine Inspection Center, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul 02569, Korea

Abstract – Rancidity changes were examined for 6 herbal medicines, namely Persicae Semen, Armeniacae Semen, Lini Semen, Trichosanthis Semen, Arecae Semen, Myristicae Semen known to have relatively high fat content. In order to reduce rancidity of herbal medicines, samples were stored at 3 different conditions of room, refrigerating and freezing temperatures, and the rancidity was measured for 10 months with every 2 month interval. Fat content was extracted by using ethyl ether, and acid values and peroxide values, which are generally accepted indicators of fat rancidity, were measured. When storing Persicae Semen, Lini Semen and Arecae Semen at room temperature, the acid values increased as the storage period increased, and it was higher than when stored in refrigeration or freezing. The measurement of peroxide value showed more significantly higher initial degree of rancidity when Persicae Semen, Trichosanthis Semen, Arecae Semen and Myristicae Semen were stored at room temperature. It was observed that storing herbal medicines in refrigeration or freezing inhibited their rancidity compared to storing them at room temperature. To investigate the quality changes according to rancidity, the analysis of aflatoxins and indicator components showed that aflatoxins B₁ and B₂ were detected in Armeniacae Semen, Arecae Semen and Myristicae Semen, and the amount of amygdalin was well maintained within the specification standard.

Keywords – Rancidity, Acid value, Peroxide value, Aflatoxins, Amygdalin

한약재는 ‘한약’ 또는 ‘한약제제’를 제조하기 위하여 사용되는 원료 약재를 말하는 것으로, 유통 한약재의 품질과 안전성을 확보하기 위하여 한약재 전문 감별위원으로부터 관능검사 절차를 거친 후 각 시험·검사기관에서 정밀 검사 및 유해물질 검사를 실시하게 된다.¹⁾ 관능검사는 대한민국약전과 대한민국약전의한약(생약)규격집에 수록된 한약재의 규격 중 색상, 이물 등의 규정에 따라 기원, 형태, 색, 맛, 냄새, 이물, 건조 및 포장 상태 등을 종합하여 그 적부를 판정하는 시험방법이다.²⁾ 관능검사 과정 중 일부 지방 함량이 높은 한약재에서 기름이 산패한 특유의 이취가 나는 사례가 빈번히 발생하고 있으나, 한약재 순도시험 중 도인, 행인, 대추, 옥리인, 호도 등에 한해서만 변패 및 산패 기준이 설

정되어 있으며^{3,4)} 이것은 열탕을 부어서 뺀을 때 패유성의 냄새가 나는지를 알아보는 주관적인 방법에 그치므로 적부 판정을 내리기 모호한 한계점이 있다.

한약재관능검사해설서²⁾에 따르면 산패란 지방 등이 함유된 한약재가 공기 중의 산소, 빛, 열, 세균, 효소 등에 의해 가수분해되거나 산화되는 것을 말한다. 이러한 지방의 산패를 측정하는 방법으로 유지에 함유된 유리지방산의 양을 측정하는 산가, 유지의 산화 초기에 발생하는 과산화물을 측정하는 과산화물가, 유지의 불포화도를 나타내는 요오드가, 2차 산화 생성물인 aldehydes를 측정하는 아니시딘가와 thiobarbituric acid(TBA) test 등이 있다.⁵⁾ 이러한 산패 측정법을 이용하여 식품분야에서는 유지의 산패와 관련된 연구⁶⁻¹³⁾가 다양하게 진행되어 왔고 각 식품 유형별로 산가 및 과산화물가의 기준이 따로 설정되어 있으나¹⁴⁾ 한약재의 객관적인 산패 기준은 설정되어 있지 않은 상황이고 그와 관

*교신저자(E-mail): youngcim@seoul.go.kr
(Tel): +82-2-570-3242

련된 연구도 전무후무한 실정이다.

따라서 식품 중 유지의 산패도 측정에 대표적으로 사용되는 산가와 과산화물가를 이용하여^{15,16)} 한약재에서 추출한 지방의 산패도를 측정하고, 이를 한약재 지방 산패도를 나타내는 객관적인 지표로 삼고자 본 연구를 수행하였다. 또한 저장기간 및 저장온도에 따라 산패가 변화되는 양상을 조사하고, 산패가 저감화되는 저장조건을 알아보하고자 하였다. 이 때 저장조건에 따라 한약재의 품질이 어떻게 변화되는지 알아보기 위하여 한약재 정밀검사 중 대표적인 유해물질 검사인 아플라톡신 분석과 한약재 유효성분 검사인 지표성분 분석을 병행하여 조사하였다. 아플라톡신을 비롯한 곰팡이 독소는 곰팡이에 의해 생성되는 2차 대사산물로, 인체 발암성, 신장독성, 간장독성 및 면역독성 등이 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 최근 지구온난화와 기후변화로 인하여 우리나라 뿐만 아니라 전세계적으로 곰팡이독소에 대한 잠재적 위험성이 높아지고 있는 추세이므로 이와 관련된 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁸⁻²¹⁾ 이와 같이 본 연구의 결과를 토대로, 한약재 산패와 관련된 데이터를 축적하여 한약재 안전성을 평가할 수 있는 정보를 제공하고, 한약재 산패도를 나타내는 객관적인 지표를 설정할 수 있는 중요한 근거자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 - 서울시에서 유통되고 있는 한약재 중 지방 함량이 높아 기름 추출이 용이하여 산패 측정에 적당한 것으로 판단되는 6품목을 선정하였다. 도인(Persicae Semen), 행인(Armeniaca Semen), 아마인(Lini Semen), 팔루인(Trichosanthis Semen), 빈랑자(Arecae Semen), 육두구(Myristicae Semen) 등 6품목의 한약재를 2022년 2월 서울 약령시장에서 구입하였고, 한약재관능검사해설서²⁾에 따라 서울시 보건환경연구원 강북농수산물검사소 한약재 성장감별 전문위원(전 가천대학교 한의과대학 이영종 교수 등)에게 성장, 기원 등 감별검사를 받은 후 실험재료로 사용하였다.

검체 보관조건 - 한약재의 저장온도 및 저장기간에 따른 산패 변화와 산패 저감화 조건을 알아보기 위하여 6품목의 실험재료를 실온(15~25 °C), 냉장(4~5 °C), 냉동(-18 °C 이하) 등 3가지 온도 조건에서 총 10개월간 각각 보관하면서 2개월 단위로 산패 및 품질변화 양상을 조사하였다. 실온보관 검체는 샘플박스에 넣어 실온의 그늘진 곳에 보관하였고, 냉장 및 냉동보관 검체는 냉장냉동 겸용장치(CA-HI7WC, LG electronics, Korea)에 보관하면서 각각 2개월 단위로 실험 1회분량(약 200 g)을 분쇄기(SMX-M41KP, Shinil, Korea)로 잘게 갈아서 실험에 사용하였다.

표준물질 및 시약 - 한약재의 산패 및 품질변화를 조사하기 위하여 산가, 과산화물가, 아플라톡신(B₁, B₂, G₁ 및

G₂), 지표성분 함량(도인, 행인의 아미그달린)을 분석하였다. 산가 및 과산화물가 실험에 사용된 0.1 N 에탄올성수산화칼륨용액(Potassium hydroxide solution), 0.01 N 티오황산나트륨액(Sodium thiosulfate), 페놀프탈레인, 요오드화칼륨, 전분은 Wako (Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation, Osaka, Japan)사 제품을 구입하여 사용하였고, 아플라톡신 분석을 위한 표준품인 아플라톡신 B₁, B₂, G₁ 및 G₂는 Romer (Biopure, Tulln, Austria)사 제품을 사용하였다. 도인, 행인의 지표성분인 아미그달린 분석은 ChromaDex(Los Angeles, CA, USA)사 제품을 사용하였고, 시료 전처리 및 HPLC 이동상 용매로 사용된 에틸에테르, 에탄올, 클로로포름, 아세토니트릴, 메탄올, 헥산은 Fisher Scientific(Pittsburgh, PA, USA)사의 HPLC급 제품을 사용하였다. 이동상 용매 제조와 시료 전처리에 사용한 물은 초순수 제조장치(Milli-Q EQ 7000, Merck, Burlington, MA, USA)로 여과한 3차 증류수를 사용하였다.

표준용액의 조제 - 아플라톡신 분석을 위하여 아플라톡신 B₁, G₁는 약 1.25, 2.5, 5, 10, 20 ng/mL 농도가 되도록, 아플라톡신 B₂, G₂는 약 0.3, 0.6, 1.3, 2.5, 5.0 ng/mL 되도록 메탄올로 단계별 희석하여 혼합표준용액을 조제하였다. 도인과 행인의 지표성분인 아미그달린 분석을 위하여 아미그달린의 농도가 약 0.05, 0.25, 0.51 mg/mL 되도록 물로 희석하여 조제하였다.

한약재 기름 추출 - 한약재 중의 기름을 추출하기 위하여 식품공전¹⁴⁾의 일반시험법 중 산가의 추출법을 일부 변형시켜, 1 L 유리 비커에 분쇄한 검체 약 200 g을 담고 에틸에테르 700 mL를 가하여 때때로 저으면서 4~5시간 방치한 후 에틸에테르층을 여과지로 여과하였다. 여과액은 45 °C 수욕상에서 감압농축기(EYELA SB-1300, Tokyo Rikaikai Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 에테르를 완전히 날려 보내고 하룻밤 방치한 후 남은 기름을 검체로 사용하였다.

지방 산패도 측정 - 한약재에서 추출한 지방의 산패도를 알아보기 위하여 식품 중 지방의 산패도 측정에 대표적으로 사용되는 산가(acid value)와 과산화물가(peroxide value)를 측정하였다.¹⁴⁾ 산가를 측정하기 위하여 검체 약 5 g을 비커에 취하고 에탄올-에테르 혼액(1:2) 80 mL를 넣어 잘 섞은 후 1% 페놀프탈레인시액을 지시약으로 하여 엷은 홍색이 30초간 지속할 때까지 0.1 N 에탄올성수산화칼륨용액으로 적정하였다.

$$\text{산가 (mg/g)} = 5.611 \times (a-b) \times f \times (1/S) \quad (1)$$

S : 검체의 채취량(g)

a : 검체에 대한 0.1 N 에탄올성수산화칼륨용액의 소비량(mL)

b : 공시험(에탄올-에테르 혼액(1:2) 80 mL)에 대한 0.1 N 에탄올성수산화칼륨용액의 소비량(mL)

f : 0.1 N 에탄올성수산화칼륨용액의 역가

과산화물가를 측정하기 위하여 삼각플라스크에 검체 약 1~2 g을 취해 초산·클로로포름 혼액(3:2) 25 mL와 포화요오드화칼륨용액 1 mL를 차례대로 넣고 흔들어 섞은 후 어두운 곳에 10분간 방치하였다. 증류수 30 mL를 가하여 세게 흔들어 섞은 다음 1% 전분시액 1 mL를 지시약으로 넣고 흰색으로 변하여 무색을 유지할 때를 종말점으로 하여 0.01 N 티오황산나트륨액으로 적정하였다.

$$\text{과산화물가}(\text{meq/kg}) = (a-b) \times f \times (1/S) \quad (2)$$

S : 검체의 채취량(g)

a : 0.01 N 티오황산나트륨액의 소비량(mL)

b : 공시험에서의 0.01 N 티오황산나트륨액의 소비량(mL)

f : 0.01 N 티오황산나트륨액의 역가

아플라톡신 분석 - 한약재의 산패에 따른 품질변화를 알아보기 위하여 대한민국약전의 곰팡이독소 시험법³⁾을 일부 변형시켜 아플라톡신 함량을 분석하였다. 검체 약 5.0 g을 정밀하게 달아 70% 메탄올 100 mL를 넣고 초음파 발생장치(Branson 8800, Branson Ultrasonics, Brookfield, CT, USA)로 30분간 추출한 후 5A 여지(Advantec, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan)로 여과하였다. 70% 메탄올을 넣어 정확하게 100 mL로 맞추고 이 액 10 mL를 정확하게 취하여 증류수로 80 mL 되도록 희석한 후 유리섬유 여과지(Whatman GF/A, UK)로 여과하여 추출액으로 하였다. 추출액 40 mL를 정확히 취하여 아플라톡신용 면역친화성 컬럼(AflaTest, VICAM, MA, USA)에 통과시키고 증류수 10 mL를 분당 3 mL의 유속으로 2회 통과시켜 유출액은 버렸다. 5~10초간 약한 진공을 통과시켜 건조시킨 컬럼에 메탄올 1 mL를 넣어 용출액이 나오도록 하고 이 액을 0.2 μm syringe filter(Titan3TM, PTFE hydrophilic, Thermo Scientific, China)로 여과하여 검액으로

사용하였다.

지표성분 함량 분석 - 한약재의 산패에 따른 품질변화를 알아보기 위하여 대한민국약전의 의약품각조 제2부의 정량법³⁾을 일부 변형시켜 도인, 행인의 지표성분인 아미그달린 함량을 측정하였다. 도인을 잘게 분쇄한 가루 약 2.0 g과 50% 메탄올 50 mL를 플라스크에 넣고 75 $^{\circ}\text{C}$ 항온수조(LED-106D, Daihan Lab Tech., Korea)에서 환류냉각기로 1 시간 추출한 후 0.45 μm syringe filter(Minisart RC, hydrophilic, Sartorius, Germany)로 여과하여 도인의 검액으로 사용하였다. 행인의 가루 약 0.5 g을 플라스크에 달아 메탄올 50 mL를 넣고 환류냉각기로 2시간 추출하여 여과한 후, 잔류물에 메탄올 50 mL를 넣어 같은 방법으로 추출하였다. 여액을 모두 합한 다음 감압농축기(EYELA SB-1300, Tokyo Rikaikai Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 45 $^{\circ}\text{C}$ 수욕조에서 메탄올을 휘발시키고 잔류물에 증류수 70 mL와 헥산 70 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 헥산층을 제거하였다. 여기에 에테르 70 mL를 넣어 흔들어 섞은 후 에테르층을 버리고 물층을 여과하여 정확하게 100 mL 되도록 증류수를 넣어 행인의 검액으로 하였다.

기기분석 조건 - 한약재의 아플라톡신을 분석하기 위하여 액체크로마토그래피인 Acquity UPLC H-Class (Waters, Singapore)를 이용하여 아플라톡신(B₁, B₂, G₁ 및 G₂)을 분석하였다. 검출기는 형광검출기(H15UFP, Waters, Singapore), 컬럼은 SunFire[®] C18(4.6 \times 150 mm, 3.5 μm , Waters, MA, USA)을 사용하였고 형광특성이 있는 아플라톡신을 검출하기 위하여 후컬럼 유도체화 장치인 광화학 반응장치(PHRED, AURA Industries, NY, USA)를 연결하여 분석하였다. 도인 및 행인의 지표성분인 아미그달린 함량을 분석하기 위하여 고속액체크로마토그래피(Agilent 1260 Infinity,

Table I. The condition for quantitative analysis of aflatoxin (B₁, B₂, G₁ and G₂) by UPLC and amygdalin by HPLC

| | Parameter | Analytical Condition |
|-----------|------------------|--|
| Aflatoxin | Instrument | Acquity UPLC H-Class |
| | Column | SunFire [®] C18 (4.6 \times 150 mm, 3.5 μm) |
| | Mobile phase | DW:Methanol:Acetonitrile (6:3:2) |
| | Flow rate | 0.7 mL/min |
| | Injection volume | 5 μL |
| | Detector | Fluorescence Detector (Excitation 365 nm/Emission 435 nm) |
| Amygdalin | Instrument | Agilent 1260 Infinity |
| | Column | Eclipse XDB-C18(4.6 \times 150 mm, 5 μm) |
| | Mobile phase | DW:Methanol(8:2) |
| | Flow rate | 1.0 mL/min |
| | Injection volume | 10 μL |
| | Detector | Diode Array Detector(214 nm) |

Agilent Technologies, Germany)의 Diode Array 검출기(DAD)와 Eclipse XDB-C18 컬럼(4.6×150 mm, 5 μm, Agilent, USA)를 사용하였다. 아플라톡신 및 아미그달린 분석을 위한 기조건은 Table I과 같다.

시험법 유효성 검증 – 한약재 이플라톡신 및 아미그달린 분석법의 유효성을 검증하기 위하여 식품의약품안전평가원의 의약품 등 시험방법 밸리데이션 가이드라인²²⁾과 대한민국 약전의 시스템 적합성에 따라 직선성(linearity), 검출한계

Table II. The correlation coefficient, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and coefficient of variation (CV) of aflatoxin by HPLC-FLD and system suitability of amygdalin by HPLC-DAD

| Compound of mycotoxin | Correlation coefficient (R ²) | LOD ¹⁾ (μg/kg) | LOQ ²⁾ (μg/kg) | CV ³⁾ (%) | System suitability (%) |
|--------------------------|---|---------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------|
| Aflatoxin B ₁ | 0.999 | 0.160±0.005 | 0.487±0.016 | 3.28 | - |
| Aflatoxin B ₂ | 0.999 | 0.030±0.001 | 0.092±0.002 | 2.54 | - |
| Aflatoxin G ₁ | 0.999 | 0.269±0.003 | 0.816±0.009 | 1.21 | - |
| Aflatoxin G ₂ | 0.999 | 0.030±0.001 | 0.093±0.002 | 3.06 | - |
| Amygdalin | 1.000 | - | - | - | 0.05 |

¹⁾LOD=3.3×(σ/S), ²⁾LOQ=10×(σ/S)

σ: standard deviation of the response, S: slop of the calibration curve

³⁾CV=(standard deviation of the LOD and LOQ/mean of the LOD and LOQ)×100

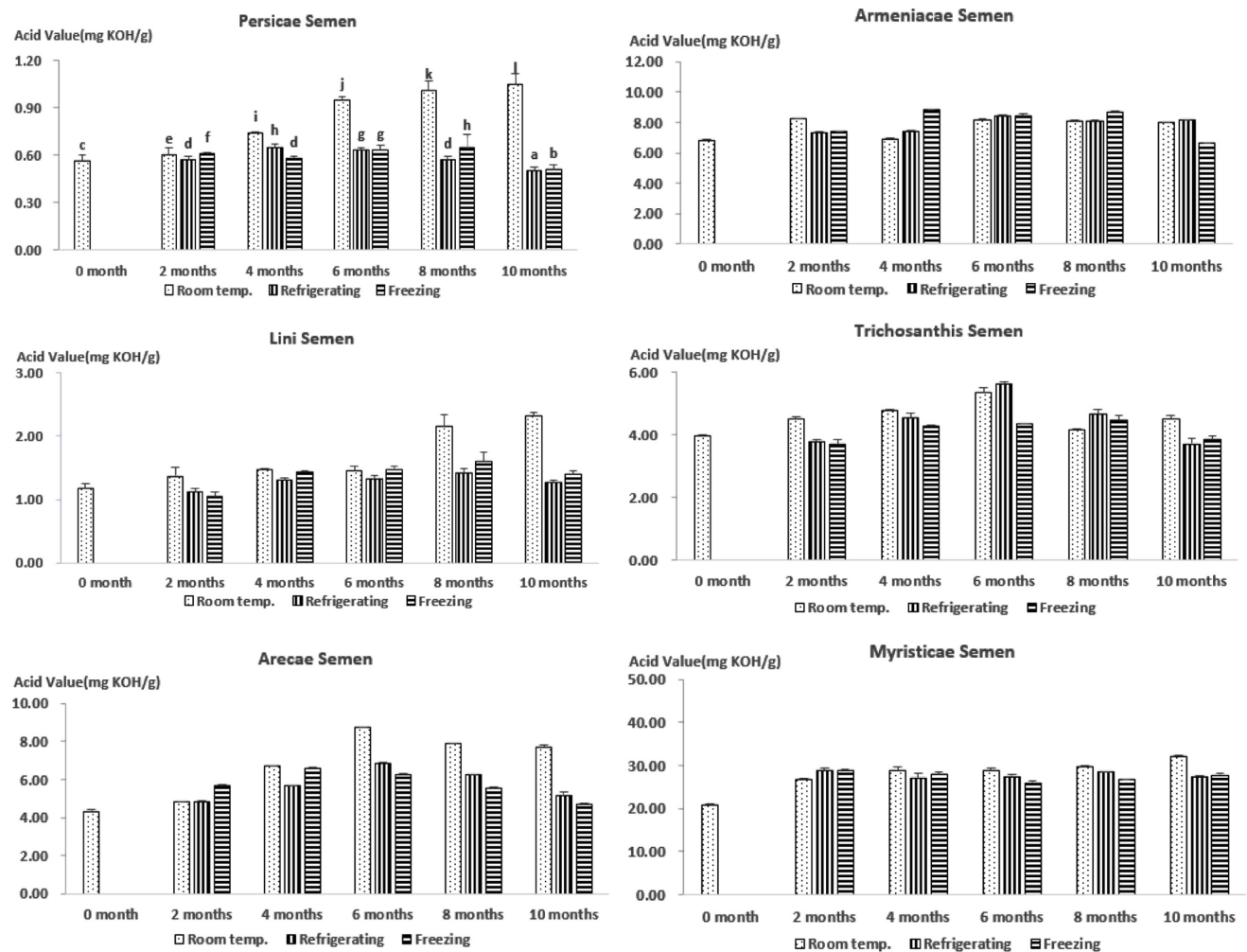


Fig. 1. Acid value changes of 6 herbal medicines oils according to storage conditions. Each group (a to l) has statistically significant difference by Duncan’s multiple range test at $p < 0.05$.

(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 정밀성(precision) 및 시스템 재현성을 측정하였다. 직선성은 5단계 농도의 아플라톡신 B₁, B₂, G₁, G₂의 혼합 표준용액 및 아미그달린 표준용액을 각각 제조하여 HPLC로 분석 후 검량선을 작성한 결과를 상관계수(R², Correlation coefficient)로 나타내었다. 검출한계와 정량한계는 표준용액을 5반복 분석한 후 회귀선(regression line)에서 절편의 표준편차(σ)와 검량선 기울기의 평균값(S)을 구하여 검출한계 3.3×(σ/S), 정량한계 10×(σ/S) 계산식으로 각각 나타내었다. 정밀성은 검출한계 및 정량한계를 3회 반복 측정한 결과로부터 변동계수(coefficient of variation, CV)를 구하여 나타내었다. 아미그달린의 시스템 적합성은 표준용액을 6회 이상 반복 측정하여 얻은 피크면적의 상대표준편차(RSD)가 1.5% 이하로 측정되는지 알아보는 시스템 재현성³⁾으로 나

타내었다.

통계분석 – 모든 실험은 3회 반복 측정하였고 결과값은 SPSS 24.0(Statistical Package for the Social Sciences, IBM SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용한 일원배치 분산분석(One-Way analysis of variance, ANOVA)으로 실시하였다. Duncan’s multiple range test를 이용하여 신뢰구간 *p*<0.05 수준에서 시료 간의 유의적인 차이를 검증하였다.

결과 및 고찰

시험법 유효성 검증 – 아플라톡신 시험법의 유효성을 검증하기 위하여 표준용액인 아플라톡신 B₁, G₁의 농도가 약 1.25, 2.5, 5, 10, 20 ng/mL 되도록, B₂, G₂는 약 0.3, 0.6, 1.3, 2.5, 5.0 ng/mL 되도록 조제하였다. 이를 광화학 반응장

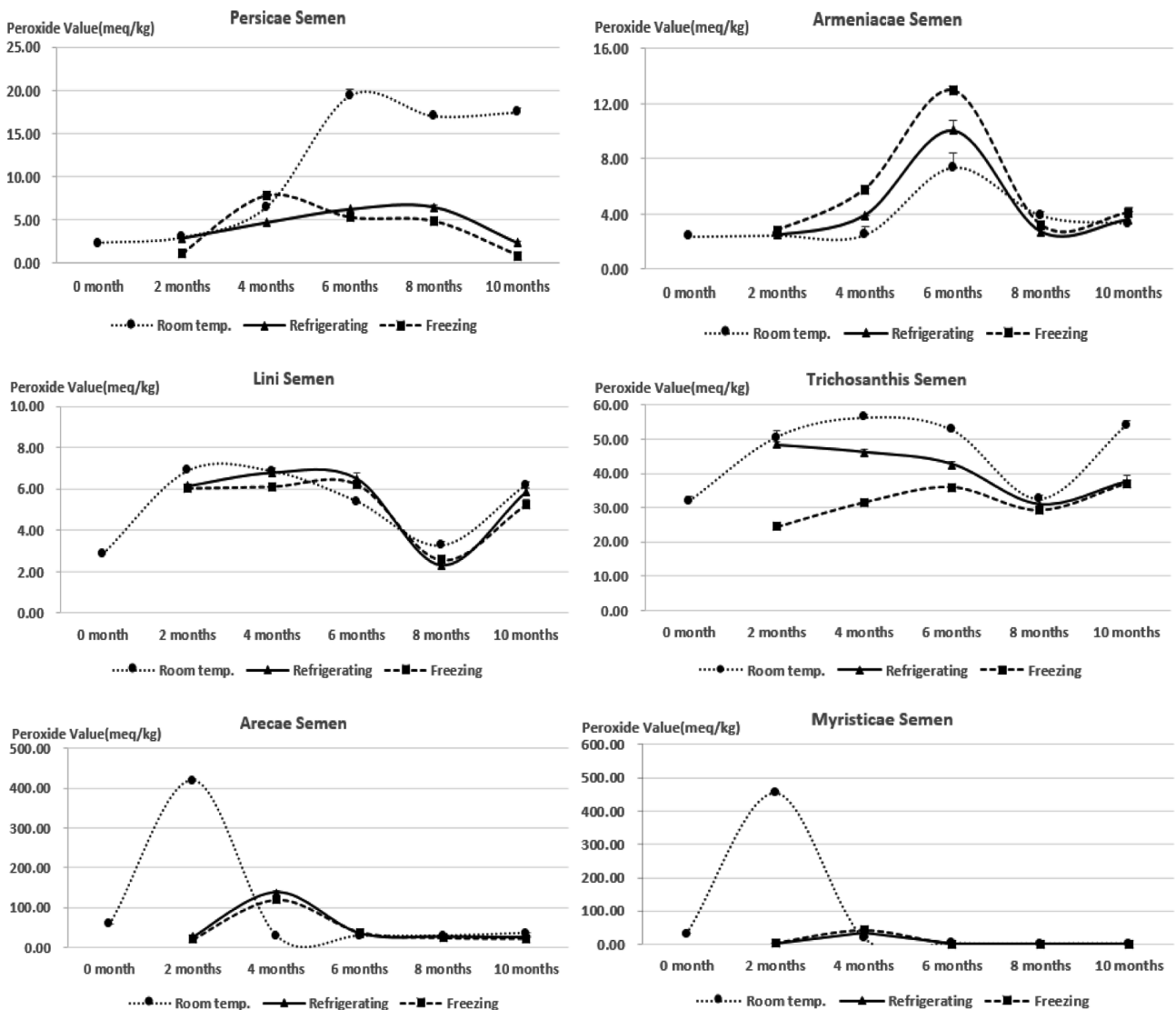


Fig. 2. Peroxide value changes of 6 herbal medicines fats according to storage conditions.

치가 연결된 형광검출기로 분석하여 직선성, 검출한계 (LOD), 정량한계(LOQ) 및 변동계수(CV)를 측정하였고 그 결과는 Table II와 같이 나타내었다. 아플라톡신 B₁, G₁, B₂, G₂의 상관계수(R²)는 0.999 이상으로 양호한 직선성을 나타내었고, 검출한계는 0.030~0.269 µg/kg, 정량한계는 0.092~0.816 µg/kg로 측정되었다. Roger²³⁾에 의하면 변이계수는 15% 이하일 때 재현성이 양호한 것으로 보고하고 있으므로, 본 연구의 1.21~3.28% 결과는 양호한 재현성을 나타내는 것으로 판단된다. 도인과 행인의 지표성분인 아미그달린의 재현성을 나타내는 시스템 적합성은 0.05%로 측정되어 대한민국약전에서서의 기준치인 1.5% 이하를 만족하므로 양호한 결과인 것으로 판단된다.

지방 산패도 측정 - 한약재에서 추출한 지방의 산패도를 알아보기 위하여 산가와 과산화물가를 측정하였고 산가의 결과는 Fig. 1과 같다. 한약재 6품목 중 도인, 아미인 및 빈랑자를 실온 보관하였을 때 저장기간이 길어질수록 산가가 증가되는 경향을 나타내었고, 냉장 및 냉동 보관하였을 때 보다 산가가 높게 측정되어 산패가 더 진행되었음을 알 수 있었다. 상대적으로, 냉장 및 냉동 보관 조건일 때 저장조건에 따라 산가 차이가 크지 않으므로 냉장 보관만으로도 산패가 억제됨을 알 수 있다. 행인, 팔루인 및 육두구의 산가는 저

장조건에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 도인, 팔루인, 빈랑자 및 육두구를 실온 보관하였을 때의 과산화물가 수치가 냉장 및 냉동 보관하였을 때보다 더 높게 측정되어 초기 산패 정도가 더 큰 것으로 파악되었다. 빈랑자와 육두구의 과산화물가 최고 지점은 실온 보관에서는 2개월 후, 냉장 및 냉동 보관에서는 4개월 후로 나타나 다른 한약재 품목보다 초기 산패가 일찍 일어남을 알 수 있다. 과산화물가 최고 지점은 한약재 품목마다 다르기 때문에 초기 산패가 일어나는 시기도 각각 다르게 나타났다(Fig. 2).

아플라톡신 분석 - 한약재의 저장조건에 따른 아플라톡신 함량을 측정된 결과는 Table III과 같다. 분석값이 검출한계(아플라톡신 B₁ 0.160 µg/kg, 아플라톡신 B₂ 0.030 µg/kg) 미만으로 측정된 경우 불검출로 처리하였다.²⁴⁾ 행인, 빈랑자, 육두구 등 3품목에서 아플라톡신 B₁과 B₂가 검출되었고 이는 저장온도와 저장기간에 관계없이 부분적으로 검출되었다. 곰팡이는 제품에 균일하게 생기지 않고 부분적으로 생성되므로 검체를 균질화시키는데 어려움이 따르기 때문인 것으로 추측된다.

지표성분 함량 분석 - 한약재 6품목의 저장조건에 따른 지표성분 함량을 알아보기 위하여, 대한민국약전에 정량법이 설정되어 있는 도인 및 행인의 지표성분인 아미그달린

Table III. The aflatoxins content detected in domestically distributed herbal medicines

| Storage condition | | Average concentration of aflatoxins (µg/kg) | | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------|---|-------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------|------------------|-----------------|------|
| Storage temperature | Storage duration (month) | Armeniacae Semen | | | Arecae Semen | | | Myristicae Semen | | |
| | | AB ₁ ¹⁾ | AB ₂ ²⁾ | TA ³⁾ | AB ₁ | AB ₂ | TA | AB ₁ | AB ₂ | TA |
| Room (15~25 °C) | 0 | ND ⁴⁾ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.76 | ND | 1.76 |
| | 6 | 0.62 | 2.38 | 3.00 | ND | ND | ND | 0.53 | 2.62 | 3.15 |
| | 8 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 10 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Refrigerating (4~5 °C) | 0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | ND | 0.03 | 0.03 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 6 | 0.68 | 1.87 | 2.55 | ND | ND | ND | 0.58 | 1.99 | 2.57 |
| | 8 | 0.27 | 0.03 | 0.31 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 10 | 20.64 | 4.81 | 25.45 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Freezing (below -18 °C) | 0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | 0.71 | 0.16 | 0.87 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 6 | 0.70 | 1.07 | 1.77 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 8 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 10 | 3.36 | 0.67 | 4.03 | 13.60 | 0.68 | 14.28 | ND | ND | ND |

¹⁾AB₁: Aflatoxin B₁, ²⁾AB₂: Aflatoxin B₂, ³⁾TA: Total aflatoxin, ⁴⁾ND: Not detected

Table IV. The amygdalin content detected in Persicae Semen and Armeniacae Semen

| Storage condition | | Amygdalin content(%) | |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Storage temperature | Storage duration (month) | Persicae Semen | Armeniacae Semen |
| Room (15~25 °C) | 0 | 2.97±0.02 ^{1)d)} | 3.95±0.09 ^{fg)} |
| | 2 | 2.95±0.02 ^{cd)} | 3.75±0.03 ^{d)} |
| | 4 | 2.93±0.04 ^{bcd)} | 3.28±0.03 ^{a)} |
| | 6 | 2.93±0.01 ^{bcd)} | 3.95±0.02 ^{fg)} |
| | 8 | 3.12±0.01 ^{e)} | 3.91±0.03 ^{ef)} |
| | 10 | 2.92±0.08 ^{bcd)} | 3.75±0.02 ^{d)} |
| Refrigerating (4~5 °C) | 0 | - | - |
| | 2 | 2.86±0.02 ^{b)} | 3.64±0.04 ^{c)} |
| | 4 | 2.76±0.04 ^{a)} | 3.41±0.06 ^{b)} |
| | 6 | 2.92±0.02 ^{bcd)} | 4.01±0.03 ^{gh)} |
| | 8 | 3.14±0.02 ^{e)} | 4.16±0.04 ⁱ⁾ |
| | 10 | 2.80±0.01 ^{a)} | 4.05±0.06 ^{hi)} |
| Freezing (below -18 °C) | 0 | - | - |
| | 2 | 2.92±0.01 ^{bcd)} | 3.84±0.02 ^{e)} |
| | 4 | 2.93±0.03 ^{cd)} | 3.28±0.03 ^{a)} |
| | 6 | 2.89±0.02 ^{bc)} | 3.58±0.03 ^{c)} |
| | 8 | 3.11±0.04 ^{e)} | 4.11±0.02 ^{ij)} |
| | 10 | 2.95±0.01 ^{cd)} | 3.85±0.01 ^{e)} |

Each group(a to j) has statistically significant difference by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$

¹⁾Mean±RSD(Relative standard deviation), n=3

함량을 분석하였다. 저장기간과 저장온도에 따라 아미그달린 함량은 통계적으로 유의미한 차이를 보이는 것으로 나타났으나 규격 기준(도인 1.0%, 행인 3.0% 이상) 이상으로 잘 유지되고 있음을 알 수 있었다(Table IV). 그러므로 저장 후 1년 정도는 지표성분 함량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

결론

유통 한약재의 산패 변화와 산패 저감화 조건을 알아보기 위하여 지방 함량이 높은 한약재 6품목(도인, 행인, 아마인, 팔루인, 빈랑자, 육두구)을 대상으로, 저장온도(실온, 냉장 및 냉동)와 저장기간(총 10개월)을 다르게 하여 산패 및 품질변화 양상을 조사하였다. 산패도 조사를 위한 산가 및 과산화물가 분석 결과, 도인, 아마인 및 빈랑자를 실온 보관하였을 때 저장기간이 증가할수록 산가가 높아졌고, 냉장 및 냉동 보관하였을 때보다 산가가 높게 나타났다. 또한 냉장 및 냉동 보관보다 실온 보관하였을 때 도인, 팔루인, 빈랑자 및 육두구의 과산화물가 수치가 높게 측정되어 초기 산패 정도가 더 크게 나타났다. 산패에 따른 품질변화를 조사하기 위한 아플라톡신 및 지표성분 분석 결과, 저장 조건에

관계없이 행인, 빈랑자, 육두구 등 3품목에서 아플라톡신 B₁과 B₂가 검출되었고, 도인 및 행인의 아미그달린 함량은 규격 기준 이상으로 나타났다. 이와 같이 본 연구는 1년간의 단기과제로 진행되었으므로, 한약재의 유통기한이 3년 임을 감안했을 때 저장기간을 3년까지 연장하여 산패도를 조사한다면 더욱 의미있는 결과를 가져올 수 있을 것으로 기대되며, 향후 한약재의 산패도 관련 규격 기준을 설정하는데 있어서 중요한 근거자료로 사용할 수 있을 것으로 보인다.

인용문헌

1. Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment (2019) A simple and comprehensive herbal medicine guide, pp16-17, KyungSung Media Group, Seoul, Korea.
2. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (NIFDS) (2013) The dispensatory on the visual and organoleptic examination of herbal medicine, Cheongju, Korea.
3. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2021) The Korean Pharmacopoeia, Cheongju, Korea.
4. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2021) The Korean

Herbal Pharmacopoeia, Cheongju, Korea.

5. Kim, C. M. (2016) The influence of lipid rancidity on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in heated oils and their fumes, The Graduate School Seoul National University.
6. Kim, M. S., Kim, D. S., Cho, J. J., Hong, S. J., Boo, C. G. and Shin, E. C. (2019) Oxidative stability, physicochemical and sensory characteristics of vegetable oils at their induction periods. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **48**: 649-660.
7. Jung, Y., Shim, S. Y., Kim, G. Y. and Song, H. N. (2022) Changes in the antioxidant activity and rancidity of med-coffee supplemented with *Scutellaria baicalensis* during storage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **51**: 706-712.
8. Kim, N. Y. and Rye, G. Y. (2018) Effects of mealworm content and extrusion process on quality characteristics of extruded rice flour infant food. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **47**: 476-484.
9. Jo, Y. J., Chun, A. R., Sim, E. Y., Park, H. Y., Kwak, J. E., Kim, M. J. and Lee, C. K. (2020) Changes in the pasting properties and fatty acid values of dry-milled rice flour at different storage temperatures. *Korean J. Food Sci. Technol.* **52**: 396-402.
10. Kim, S. H., Kwak, B. M., Ahn, J. H. and Kong, U. Y. (2004) Uncertainty of peroxide value determination in fat in follow up formula. *Korean J. Food Sci. Technol.* **36**: 885-892.
11. Jaime, O., Angelica, L., Juan, V. and Santiago, A. (2009) Rancidity development during the frozen storage of farmed coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*): Effect of antioxidant composition supplied in the diet. *Food Chem.* **115**: 143-148.
12. Kim, S. M., Chung, H. J. and Lim, S. T. (2014) Effect of various heat treatments on rancidity and some bioactive compounds of rice bran. *J. Cereal Sci.* **60**: 243-248.
13. Kim, K. M., Lee, J. E., Kim, J. S., Choi, S. Y. and Jang, Y. E. (2014) Quality characteristics of mayonnaise with varied amounts of yuzu juice added during the storage period. *Korean J. Food Preserv.* **21**: 799-807.
14. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2021) Korean Food Code, Cheongju, Korea.
15. Moon, H. S., Nam, J. H. and Chun, J. Y. (2021) Enhancement of unsaturated fatty acid on emulsion-type chicken sausage by using jeju horse fat and canola oil. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **50**: 1227-1238.
16. Jang, G. W., Yu, E. J., Choi, S. I., Han, X., Men, X., Kwon, H. Y., Choi, Y. E., Yoon, S. J. and Lee, O. H. (2020) Comparison of oxidative stability between flax seed oil and hemp seed oil. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **49**: 768-773.
17. I. A. R. C. (2002) Monograph on the evaluation of carcinogenic risk to humans, **82**: 171.
18. Seo, M. Y., Kim, M. G., Kim, J. K., Jang, M. K., Lee, Y. N., Ku, E. J., Park, K. H. and Yoon, M. H. (2018) Investigation of unintentionally hazardous substance in commercial herbs for food and medicine. *J. Food Hyg. Saf.* **33**: 453-459.
19. Choi, E. J., Ko, S. K., Jo, S. A., Park, Y. A., Jung, S. J., Hong, S. C., Cho, S. J., Jung, J. H. and Park, J. S. (2022) Analysis of multi-class mycotoxins and risk assessment in edible and medicinal plants by LC-MS/MS. *Kor. J. Pharmacogn.* **53**: 162-169.
20. Choi, S. J., Ko, S. K., Park, Y. A., Jung, S. J., Choi, E. J., Kim, H. S., Kim, E. J., Hwang, I. S., Shin, G. Y., Yu, I. S. and Shin, Y. S. (2021) Determination of mycotoxin in Agricultural products used for food and medicine using liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry and their risk assessment. *J. Food Hyg. Saf.* **36**: 24-33.
21. Sung, J. H., Kim, K. C., Shin, S. W., Kim, J. E., Kwak, S. H., Baek, E. J., Lee, E. B., Kim, H. J., Lee, W. J., Lee, M. J. and Park, Y. B. (2021) A study on mycotoxin contamination in nuts and seeds and their processed foods. *J. Food Hyg. Saf.* **36**: 316-323.
22. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2015) Guidelines for validation of analysis method in pharmaceuticals. Available from: https://www.nifds.go.kr/brd/m_15/down.do?brd_id=167&seq=10029&data_tp=A&file_seq=1. Accessed 21 February 2022.
23. Roger, C. (1997) Validation of chromatographic methods in biomedical analysis viewpoint and discussion. *J. Chromatogr.* **689**: 175-180.
24. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2018) Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Available from: https://www.nifds.go.kr/brd/m_271/view.do?seq=12537&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1. Accessed 7 September 2022.

(2023. 5. 8 접수; 2023. 6. 8 심사; 2023. 6. 19 게재확정)