

전탕 전과 후의 중금속, 잔류농약 및 잔류이산화황의 농도변화 - 감기약을 중심으로 -

서창섭¹, 황대선¹, 이준경¹, 하혜경¹, 천진미², 엄영란², 장설², 신현규^{1,*}

1: 한국한의학연구원 한약제제연구부 2: 한국한의학연구원 한약품질검사팀

Concentration of Heavy Metals, Residual Pesticides and Sulfur Dioxide of before/after a Decoction

Chang-Seob Seo¹, Dae-Sun Huang¹, Jun-Kyoung Lee¹, Hye-Kyoung Ha¹,
Jin-Mi Chun², Young-Ran Um², Seol Jang², Hyun-Kyoo Shin^{1,*}

1: Department of Herbal Pharmaceutical Development, Korea Institute of Oriental Medicine
2: Team of Herbal Quality Control, Korea Institute of Oriental Medicine

ABSTRACT

Objectives : To compare the contents of heavy metals, residual pesticides and sulfur dioxide before/after a decoction.

Methods : The heavy metal contents before/after a decoction were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) and mercury analyzer. In order to analyze pesticides in 5 samples we used simultaneous multi-residue analysis of pesticides by GC/ECD, which was followed by GC/MSD analysis to confirm the identity of the detected pesticide in each sample. In addition, the contents of sulfur dioxide (SO₂) were performed by Monier-Williams distillation method.

Results : 1. The mean values of heavy metal contents (mg/kg) for the samples were as follows: Galgeun-tang (before decoction - Pb; 0.793, Cd; 0.133, As; 0.016 and Hg; 0.005, after decoction - Pb; 0.033, Cd; 0.004, As; 0.002 and Hg; not detected), Gumiganghwal-tang (before decoction - Pb; 0.934, Cd; 0.197, As; 0.046 and Hg; 0.006, after decoction - Pb; 0.062, Cd; 0.007, As; 0.004 and Hg; 0.0001), Sosiho-tang (before decoction - Pb; 0.891, Cd; 0.134, As; 0.091 and Hg; 0.014, after decoction - Pb; 0.036, Cd; 0.002, As; 0.004 and Hg; not detected), Ojuck-san (before decoction - Pb; 0.907, Cd; 0.136, As; 0.084 and Hg; 0.007, after decoction - Pb; 0.074, Cd; 0.007, As; 0.011 and Hg; 0.0005) and Samssoeum (before decoction - Pb; 1.234, Cd; 0.154, As; 0.016 and Hg; 0.007, after decoction - Pb; 0.094, Cd; 0.006, As; 0.002 and Hg; 0.001).

2. Contents (mg/kg) of residual pesticides before/after a decoction in all samples were not detected.

3. Contents (mg/kg) of sulfur dioxide (SO₂) before a decoction in Galgeun-tang, Gumiganghwal-tang, Sosiho-tang, Ojuck-san and Samssoeum exhibited 1.2, 3.4, 11.1, 12.0 and 5.7, respectively. However, contents of sulfur dioxide after a decoction in all samples were not detected.

Conclusions : These results will be used to establish a criterion of heavy metals, residual pesticides and

* 교신저자 : 신현규, 대전시 유성구 엑스포로 483 한국한의학연구원 선임연구부

· Tel : 042-868-9464 · E-mail : hkshin@kiom.re.kr

· 접수 : 2008년 10월 28일 · 수정 : 2008년 12월 17일 · 채택 : 2008년 12월 22일

sulfur dioxide.

Key words : Herbal medicine, heavy metal, pesticide, sulfur dioxide

서 론

한의학은 국민들이 복용하는 한약재에 유해물질(중금속, 잔류농약)이 포함되어 있다는 언론의 보도에 따른 국내 한의학 의료시장의 위축에 우려를 가지고 있다.

산업화 및 공업화로 인해 배출되는 각종 오염물질 중에서 As, Pb, Cd 및 Hg 등과 같은 중금속 물질은 토양에서 이동성이 낮고 축적성이 높기 때문에 토양을 오염시킨다^{1,2)}. 이러한 중금속은 한약재의 중금속 오염에 따른 인체 기능의 장애를 일으키는 Hg, Cd, Cr 및 Pb 등과 같은 유독금속과³⁾ 유전자에 영향을 미치는 Cd, Mn 및 Cr 등과 같은 유전독성 금속으로 나뉜다^{4,5)}. 국제적으로 설정된 중금속의 섭취허용량은 Cd, Hg, Pb 및 As의 경우 각각 55.4-71.1, 43, 3,000-30,000 및 120,000 $\mu\text{g}/60 \text{ kg person/day}$ 이다⁶⁾. 국내 한약에 대한 중금속 허용기준의 경우 식물성 생약에 대해서는 As, Pb, Cd 및 Hg에 대한 개별 허용기준이 설정되어 있으나, 생약의 추출물과 생약만을 주성분으로 하는 제제는 총 중금속 30 mg/kg 이하로만 설정되어 있는 실정이다⁷⁾. 또한 현재 유통되는 한약재 중에 농약에 대한 관심이 고조되고 있고, 농약은 약용식물 재배시 해충 등의 제거목적으로 살포되어 한약재에 잔류 가능성이 많다. 실제 제2차 세계 대전 이후 BHC, DDT, parathion 등의 살충제 사용으로 인체 건강에 대한 피해사례, 중독사고 및 환경내 잔류성 등과 같은 피해가 보고되었다⁸⁻¹²⁾. 우리나라에서는 BHC (α , β , γ 및 δ -BHC), DDT (ρ,ρ -DDD, ρ,ρ -DDE, α,ρ -DDT 및 ρ,ρ -DDT), aldrin, endrin 및 dieldrin만이 설정되어 있어¹³⁾, 한약재 중에 잔류농약에 대한 연구는 극히 미비한 상태이다. 이전에는 우리나라에서 유통되는 한약재 및 중국에서 수입되는 약재에서 유행훈증이 많이 이루어졌으며, 또한 한약재의 갈변이나 충해 방지 등의 목적으로 이산화황으로 처리하여 이산화황이 잔류되고 있다. 현재 우리나라의 경우 한약의 이산화황 잔류기준은 단계별로 설정되어 있던 기준을 30 mg/kg 이하로 조정하여 시행될 예정이다¹⁴⁾. 이산화황 함유량에 대한 연구는 천연유래 이산화황 함유량에 대한보고¹⁵⁻¹⁷⁾, 이산화황

함유량 최적 분석방법을 설정하기 위하여 모니어윌리암스변법, 개량랭킹법, 이온크로마토그래피법 등을 비교한 것 등이 보고되어지고 있다.^{15,18-21)}.

이에 본 실험에서는 한의원에서 감기(外感病) 환자에게 투여하는 한약 처방 중 빈도가 높은 5가지 처방, 즉 葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘蘇飲에 대하여 전탕 전과 후의 중금속(As, Pb, Cd 및 Hg)의 함유량과 잔류농약 및 잔류이산화황의 함유량을 조사하였다. 이들 조사를 토대로 5종의 처방에 대한 안전성을 확립하고 중금속, 잔류농약 및 잔류이산화황의 함유 허용기준을 설정하는 데 기초 자료로 활용하고자한다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용된 葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘蘇飲의 구성처방인 갈근(Puerariae Radix), 작약(Paeoniae Radix alba), 대추(Zizyphi Fructus), 계지(Cinnamomi Ramulus), 생강(Zingiberis Rhizoma Crudus), 천궁(Cnidii Rhizoma), 백지(Angelicae Dahuricae Radix), 생지황(Rehmanniae Radix), 세신(Asiasari Radix et Rhizoma), 자소엽(Perillae Herba), 인삼(Ginseng Radix), 당귀(Angelicae Gigantis Radix), 진피(Citri Unshius Pericarpium), 길경(Platycodonis Radix), 건강(Zingiberis Rhizoma), 복령(Poria Sclerotium) 및 산수유(Corni Fructus)는 (주)옴니허브(Yeongcheon, Korea)에서 구입하였으며, 감초(Glycyrrhizae Radix), 마황(Ephedrae Herba), 강황(Osterici Radix), 방풍(Saposhnikoviae Radix), 창출(Atractylodis Rhizoma), 황금(Scutellariae Radix), 시호(Bupleuri Radix), 지각(Aurantii Fructus), 반하(Pinelliae Tuber), 계피(Cinnamomi Cortex), 후박(Magnoliae Cortex) 및 전호(Anthrisci Radix)는 (주)HMAX (Chungbuk, Korea)에서 각각 구입하였다. 이들 각각의 처방은 Table 1과 같으며, 실험에 사용하기 위해 미세분말로 만든 다음 약전표준체(standard sieve No. 30, 600 μm)를 통과한 균질한 재료를 사용하였다.

Table 1. Combinations of Crude Drugs in Herbal Medicine

Crude drugs	Compounded crude drugs (g)				
	Galgeun-tang	Gumiganghwal-tang	Sosiho-tang	Ojuck-san	Samsoeum
갈근Puerariae Radix	9				3.75
계지Cinnamomi Ramulus	6				
마황Ephedrae Herba	6			3.75	
작약Paeoniae Radix alba	6			3	
감초Glycyrrhizae Radix	6	1.875	1.875	2.25	2.8125
생강Zingiberis Rhizoma	6		3.75		3.75
대조Zizyphi Fructus	5		3.75		3.75
강활Osterici Radix		5.625			
방풍Saposhnikoviae Radix		5.625			
천궁Cnidii Rhizoma		4.5		2.625	
백지Angelicae Dahuricae Radix		4.5		2.625	
창출Atractylodis Rhizoma		4.5		7.5	
황금Scutellariae Radix			7.5		
생지황Rehmanniae Radix		4.5			
세신Asiasari Radix et Rhizoma		1.875			
시호Bupleuri Radix			11.251		
인삼Ginseng Radix			3.75		3.75
반하Pinelliae Tuber			3.75	2.625	3.75
당귀Angelicae Gigantis Radix				3	
진피Citri Unshius Pericarpium				3.75	2.8125
후박Magnoliae Cortex				3	
길경Platycodonis Radix				3	2.8125
지각Aurantii Fructus				3	2.8125
건강Zingiberis Rhizoma				3	
복령Poria Sclerotium				3	3.75
계피Cinnamomi Cortex				2.625	
차소엽Perillae Herba					3.75
전호Anthrisci Radix					3.75

2. 시약 및 기기

본 실험에 사용한 시약은 중금속 분석시 유해중금속 측정에 적합한 등급으로 분석대상 불순물질을 포함하지 않는 질산(HNO₃)을 사용하였고, 납, 카드뮴, 비소, 수은 분석에 사용한 표준원액은 (주) Anapex 사(Daejeon, Korea)의 표준용액을 사용하였다. 잔류이산화황 시험에 사용한 염산(HCl)은 J.T. Baker 사(USA), 에탄올(Ethyl Alcohol)과 과산화수소(H₂O₂)는 Daejung Chemicals & Metals Co, Ltd(Korea)에서 각각 구입하여 사용하였다. 그 외 모든 시약은 분석용 특급 시약을 사용하였다.

납, 카드뮴, 비소 분석은 ICP Atomic Emission Spectrometer (Thermo Jarrell Co, USA)를 사용하였고, 수은 분석은 Mercury Analyzer (SP-3D, Nippon Instrument Co, Japan)를 사용하였다. 잔류이산화황 시험시 적정은 Titrator (Metrohm 798 MPT, Metrohm Co, Switzerland)를 사용하였고, 잔류농약 분석은 GC 17A system (Shimadzu, Japan)과 GCMS-2010 system (Shimadzu, Japan)을 사용하였

다. Microwave digestion system은 Ethos 1600 (Milestone Co, Italy)를 사용하였다. 추출기는 초고속 진공저온추출기로 KyungSeo Machine Co.의 Cosmos 660(Inchon, Korea)을 사용하였으며, 동결건조기는 (주) 일신랩의 PVTFD 100R (Yangju, Korea)을 사용하였다.

3. 시료전처리 및 실험방법

1) 중금속 측정

(1) 전탕 전

모든 초자 기구는 20% HNO₃ solution에 투척시킨 후 3차 증류수로 세척한 다음 건조시킨 것을 사용하였다. 건조한 전탕 전의 5가지 처방(Table 1)에 대하여 각각 0.5 g을 정확하게 달아 극초단파 시료전처리 장치 전용용기에 넣고 질산 5 mL를 넣었다. 용기를 후드 안에 정치시켜 발생 가스를 제거하고 극초단파 시료전처리장치(Microwave digestion system, Ethos 1600, Milestone Co, Italy, Table 2)를 사용하여 분해하였다. 분해가 끝난 다음 분해액을 여과지로 여과하여 10 mL 용량플라스크에 표정하여 검액으로 하

Table 2. Operation Condition of Microwave Program

Step	Time	Power (watt)
1	2 minutes	250
2	2 minutes	0
3	6 minutes	250
4	5 minutes	400
5	5 minutes	600
6	5 minutes	0 (Vent)

였다. 질산 5 mL를 검액 조제와 같은 방법으로 조작하여 공시험액으로 하였다.

(2) 전탕 후

5가지 처방(Table 1)에 대하여 각각의 무게를 재서 약탕기에 넣고, 물을 시료의 10배로 첨가하여 100℃에서 120분간 전탕한 후 농축 및 동결건조 하였다. 이 시료들을 각각 약 10 g을 정확하게 달아 전탕 전과 같은 방법으로 처리하여 20 mL 용량플라스크에 표정하여 검액으로 하였으며, 질산 5 mL를 검액 조제와 같은 방법으로 조작하여 공시험액으로 하였다.

(3) 기기 분석조건

Table 2와 3과 같은 방법으로 중금속을 분석하였다.

Table 3. Operation Condition of ICP Analysis

Instruments	Operation conditions
Plasma	1350W
Coolant gas flow	14L/min
Nebulizer pressure	24.03psi
pump rate	80rpm (1.48ml/min)
Wavelength(nm)	As(189.042), Cd(228.802), Pb(220.353)

(4) Pb, Cd, As 및 Hg 분석

Pb, Cd의 표준용액(1000 mg/L)은 0.5 mol/L 질산을 사용하여 Pb는 BL, 100, 200, 500 ppb, Cd는 BL, 50, 100, 200 ppb를 조제한 후 검량선을 작성하였으며, As의 표준용액(1000 mg/L)은 0.5 mol/L 질산을 사용하여 BL, 50, 100 ppb를 조제한 후 검량선을 작성하고 공시험액으로 보정하여 유도결합플라즈마분광계(ICP, Inductively Coupled Plasma Spectrometer, Table 3)를 사용하여 검액의 흡광도를 측정하였다.

Hg의 표준용액은 BL, 3, 6, 9 ppb를 조제한 후 검량선을 작성한 다음, 분석용 검체 약 100 mg을 정확하게 달아 수은분석기(SP-3D)를 이용하여 분석하였다.

2) 잔류농약 측정

(1) 전탕 전의 추출 및 정제

건조한 전탕 전의 5가지 처방(Table 1)에 대하여 각각

약 5 g을 정확하게 달아 물 40 mL를 넣고 방치한다. 여기에 아세톤 90 mL를 넣고 균질기(homogenizer)로 5분간 균질화한 후 진공펌프와 가지 달린 삼각플라스크 및 부크너칼때기로 감압여과 한다. 이 여액을 500 mL 분액깔때기에 옮기고 포화 식염수 50 mL와 증류수 100 mL를 가한다. 이에 디클로로메탄 70 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 정치하여 층을 분리시킨다. 아래층(디클로로메탄층)은 다른 분액깔때기에 모은다. 물층에 다시 디클로로메탄 70 mL를 넣고 흔들어 섞은 후 정치하여 층을 분리시킨 다음 아래층을 모은다. 디클로로메탄층은 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수하고 감압농축기에 넣어 농축한 다음 헥산 4 mL에 녹인다. 그 후 미리 후로리실 카트리지(6 mL, 1 g)에 헥산 6 mL를 넣고 2분간 멈춘 다음 유출시켜 버리고, 이 카트리지에 20% 아세톤 함유 헥산 6 mL를 위와 같은 방법으로 유출하여 버린다. 이어서 추출액을 카트리지 상단에 넣고 2분간 컬럼에 머무르게 한 다음 서서히 유출액을 받는다. 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 헥산·디클로로메탄·아세톤(50:48.5:1.5) 용액 5 mL로 유출하여 유출액을 모은다. 유출액은 수욕상(40℃ 이하)에서 감압농축시켜 용매를 날려 보낸 다음 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL에 녹여 시험용액으로 하였다.

(2) 전탕 후의 추출 및 정제

5가지 처방(Table 1)에 대하여 각각의 무게를 재서 약탕기에 넣고, 물을 시료의 10배로 첨가하여 100℃에서 120분간 전탕한 후 농축 및 동결건조 하였다. 이 시료들을 각각 약 5 g씩 정확하게 달아 전탕 전과 같은 방법으로 추출 및 정제를 실시하였다.

(3) 기기 분석 조건

표준용액 및 시험용액을 GC/ECD에 각각 주입하고 얻어진 크로마토그램상의 각 피크를 표준용액의 피크와 비교하였고, GC/MSD 분석을 통해 머무름시간 및 질량스펙트럼으로 각 농약의 성분을 확인하였다(Table 4, 5).

Table 4. Operation Condition of GC/ECD Analysis

Instruments	Operation conditions
GC-ECD	GC 17A system (Shimadzu)
Column	DB-17 fused-silica capillary (0.25 mm × 30 m)
Carrier gas	N ₂
Injector Temp.	260 ℃
Detector Temp.	280 ℃
Column Temp.	120℃(4min) - 8℃/min - 260℃(5min)
Split ratio	10:1

Table 5. Operation Condition of GC/MSD Analysis

Instrument	Operation conditions
GC-MS	GCMS-QP5050A system (Shimadzu)
Column	Rtx-5 fused-silica capillary (0.32 mm × 30 m)
Carrier gas	He
Linear velocity	44.4 cm s ⁻¹
Interface Temp.	280 °C
Injector Temp.	260 °C
Oven Temp.	100 °C(2min) - 10 °C/min - 280 °C(15min)
Ionization mode	Electron impact 70 eV
Scan range	m/z 100 - 400
Split ratio	10:1

3) 잔류이산화황

잔류이산화황 함유량은 모니어-윌리엄스변법^{22,23)}에 따라 정량하였다. 모니어-윌리엄스 증류장치(Fig. 1)를 이용하여 증류플라스크(C)에 물 400 ml를 넣고 분액깔때기(B) 코르크를 잠그고 4M 염산 90 ml를 넣는다. 냉각기(E)에 냉수를 통과시키고, 가스주입관(D)을 통하여 질소가스를 0.21 l/min 속도로 통과시킨다. 이 때 수기(G)에는 3% 과산화수소액 30 ml를 넣는다. 15분 후 분액깔때기(B)를 떼고 검체 약 50 g을 정밀하게 달아 가루로 하고 5% 에탄올액 100 ml를 넣고 흔들어 섞고 플라스크(C)에 넣은 다음 분액깔때기(B)를 부착한 후 코르크를 열어 수 ml가 남을 때까지 플라스크(C)에 주입한다. 1시간 45분 동안 가열한 후, 수기(G)를 떼고 가스유도관(F) 끝을 소량의 3% 과산화수소용액으로 씻어 수기에 넣고 마이크로뷰렛을 써서 0.01M 수산화나트륨용액으로 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하여 아래의 공식에 따라 이산화황의 양을 산출하였다.

$$0.01 \text{ M 수산화나트륨액 } 1 \text{ mL} = 320 \mu\text{g SO}_2$$

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

V: 0.01 M 수산화나트륨용액의 소비량(mL)

f: 0.01 M 수산화나트륨용액의 역가

S: 검체의 취한 양(g)

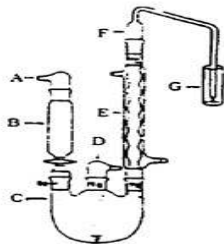


Fig. 1. Modified Monier-Williams distillation apparatus

결과 및 고찰

1. 중금속 함량

1) 중금속 표준액의 검량선 작성

5가지 처방의 중금속(Pb, Cd, As 및 Hg)의 함량을 분석하기 위하여 Pb 표준용액을 BL, 100, 200, 500 ppb, Cd는 BL, 50, 100, 200 ppb, As는 BL, 50, 100 ppb 및 Hg의 표준용액을 BL, 3, 6, 9 ppb를 조제한 후 검량선을 작성하였다. 검량선 작성 결과 Pb는 $y = 28.71x + 4960.83$ ($R^2 = 1.00$), Cd는 $y = 242.36x + 4632.52$ ($R^2 = 1.00$), As는 $y = 532.71x + 4744.62$ ($R^2 = 1.00$) 및 Hg는 $y = 0.04x + 0.00$ ($R^2 = 1.00$)과 같은 양호한 직선성을 나타내었다(Fig. 2).

2) 전탕 전/후의 중금속 함량

葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘蘇飲에 대한 전탕 전/후의 중금속(Pb, Cd, As 및 Hg)은 Table 6과 같다. 葛根湯의 경우 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 각각 0.793, 0.133, 0.016 및 0.005 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.033, 0.004, 0.002 mg/kg 및 not detected로 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 95.8%, Cd는 97.0%, As는 87.5% 및 Hg는 100.0%가 각각 감소되었다. 九味羌活湯은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 0.934, 0.197, 0.046 및 0.006 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.062, 0.007, 0.004 및 0.0001 mg/kg 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 93.4%, Cd는 96.4%, As는 91.3% 및 Hg는 98.3%가 각각 감소되었다. 小柴胡湯은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 0.891, 0.134, 0.091 및 0.014 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.036, 0.002, 0.004 mg/kg 및 not detected로 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 96.0%, Cd는 98.5%, As는 95.6% 및 Hg는 100.0%가 각각 감소되었다. 五積散의 경우 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 0.907, 0.136, 0.084 및 0.007 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.074, 0.007, 0.011 및 0.0005 mg/kg 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 91.8%, Cd는 94.9%, As는 86.9% 및 Hg는 92.9%가 각각 감소되었다. 또한 蔘蘇飲은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 1.234, 0.154, 0.016 및 0.007 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.094, 0.006, 0.002 및

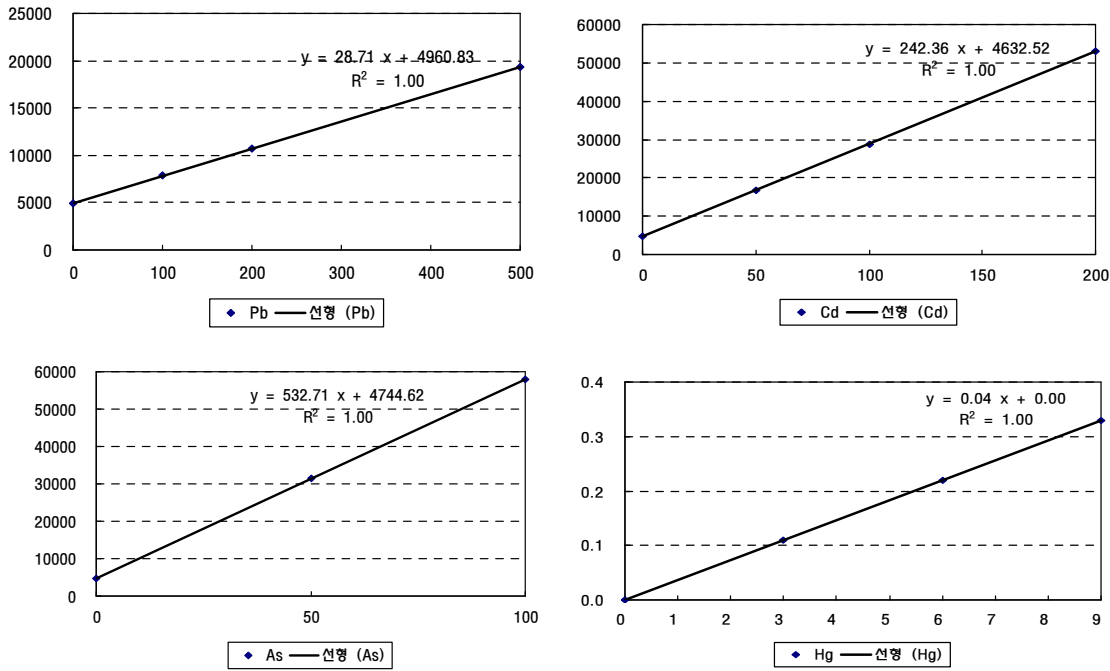


Fig. 2. Calibration curve of Pb, Cd, As and Hg

Table 6. Result of Pb, Cd, As, Hg Analysis and SO₂ Residual Contents

Materials		Heavy metals (mg/kg)				SO ₂ residual (mg/kg)
		Pb	Cd	As	Hg	
葛根湯 (Galgeun-tang)	Before decoction	0.793	0.133	0.016이하*	0.005	1.2
	After decoction	0.033	0.004	0.002	N.D.**	N.D.
九味羌活湯 (Gumiganghwal-tang)	Before decoction	0.934	0.197	0.046	0.006	3.4
	After decoction	0.062	0.007	0.004	0.0001	N.D.
小柴胡湯 (Sosiho-tang)	Before decoction	0.891	0.134	0.091	0.014	11.1
	After decoction	0.036	0.002	0.004	N.D.	N.D.
五積散 (Ojuck-san)	Before decoction	0.907	0.136	0.084	0.007	12.0
	After decoction	0.074	0.007	0.011	0.0005	N.D.
參蘇飲 (Samsoeum)	Before decoction	1.234	0.154	0.016이하*	0.007	5.7
	After decoction	0.094	0.006	0.002	0.001	N.D.

*: Limit of detection (LOD) = 0.8326 µg/kg으로 환산하면 0.016 mg/kg 이하를 의미함.

** : Not Detected.

Table 7. Retention Time of Standards and Allowable Standard

Pesticide	Std. R.T. (min)	Allowable standard (mg/kg)	Pesticide	Std. R.T. (min)	Allowable standard (mg/kg)
	GC/ECD			GC/ECD	
α-BHC	14.828	0.2	p,p'-DDE	19.850	0.1
β-BHC	15.972		p,p'-DDD	21.015	
γ-BHC	15.798		2,4-DDT	21.051	
δ-BHC	16.869		4,4-DDT	21.621	
Aldrin	17.310		Dieldrin	20.089	
Endrin	20.794	0.01			0.01

Table 8. Result of Residual Pesticides Analysis

Materials		Pesticides (mg/kg)										
		α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	2,4-DDT	4,4-DDT	ρ,ρ' -DDE	ρ,ρ' -DDD	Aldrin	Dieldrin	Endrin
葛根湯 (Galgeun-tang)	Before decoction	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	After decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
九味羌活湯 (Gumiganghwal-tang)	Before decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	After decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
小柴胡湯 (Sosiho-tang)	Before decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	After decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
五積散 (Ojuck-san)	Before decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	After decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
蔘蘇飲 (Samsoeum)	Before decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	After decoction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*N.D. : Not Detected.

0.001 mg/kg 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 92.4%, Cd는 96.1%, As는 87.5% 및 Hg는 85.7%가 각각 감소되었다. 이는 모두 식약청 기준인 30 ppm보다 낮게 검출되었음을 알 수 있었다.

2. 전탕 전/후의 잔류농약 함량

GC/ECD와 GC/MSD를 이용하여 BHC (α , β , γ 및 δ -BHC), DDT (ρ,ρ' -DDD, ρ,ρ' -DDE, 2,4-DDT 및 4,4-DDT), aldrin, endrin 및 dieldrin 등과 같은 잔류농약의 함량을 조사하였다. 이들의 허용기준치는 BHC (α , β , γ 및 δ -BHC)가 0.2 ppm, DDT (ρ,ρ' -DDD, ρ,ρ' -DDE, 2,4-DDT 및 4,4-DDT)가 0.1 ppm, aldrin이 0.01 ppm, endrin이 0.01 ppm 및 dieldrin이 0.01 ppm으로 고시되어 있다(Table 7). 이들 잔류농약에 대한 머무름시간은 α -BHC (14.828 min), γ -BHC (15.798 min), β -BHC (15.972 min), δ -BHC (16.869 min), aldrin (17.310 min), ρ,ρ' -DDE (19.850 min), dieldrin (20.089 min), endrin (20.794 min), ρ,ρ' -DDD (21.015 min), 2,4-DDT (21.051 min) 및 4,4-DDT (21.621 min)의 순으로 나타났다(Table 7). 이에 국내에서 감기 시 처방 빈도가 높은 5가지 처방인 葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘蘇飲에 대하여 잔류농약 함량을 조사한 결과 Table 8에서와 같이 전탕 전/후 모두 잔류농약이 검출되지 않음을 알 수 있었다.

3. 전탕 전/후의 이산화황 함량

국내에서 사용빈도가 높은 5가지 한약처방을 대상으로 한 이산화황 잔류량을 측정한 결과 Table 6과 같았다. 5가지 처방, 즉 葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡

湯, 五積散 및 蔘蘇飲에 대한 이산화황 측정결과는 葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘蘇飲이 전탕 전에 1.2, 3.4, 11.1, 12.0 및 5.7 mg/kg으로 각각 검출되었으나 전탕 후에는 5가지 처방 모두 이산화황이 검출되지 않았다.

결론

본 연구는 한방의료기관에서 한약을 복용하는 환자들에게 전탕된 한약의 안전성을 확보하여, 안심하고 복용할 수 있는지를 알아보기 위해 감기시 처방 빈도가 비교적 높은 5가지 처방(葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘蘇飲)을 대상으로 각각 전탕 전과 후의 중금속, 잔류농약 및 잔류이산화황 함량을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 葛根湯의 경우 전탕 전에 비해 Pb는 95.8%, Cd는 97.0%, As는 87.5% 및 Hg는 100.0%가 각각 감소되었다. 九味羌活湯은 전탕 후가 전탕 전에 비해 Pb는 93.4%, Cd는 96.4%, As는 91.3% 및 Hg는 98.3%가 각각 감소되었다. 小柴胡湯은 전탕 전에 비해 Pb는 96.0%, Cd는 98.5%, As는 95.6% 및 Hg는 100.0%가 각각 감소되었다. 五積散의 경우 전탕 후가 전탕 전에 비해 Pb는 91.8%, Cd는 94.9%, As는 86.9% 및 Hg는 92.9%가 각각 감소되었다. 또한 蔘蘇飲은 전탕 후가 전탕 전에 비해 Pb는 92.4%, Cd는 96.1%, As는 87.5% 및 Hg는 85.7%가 각각 감소되었다.

2. 처방의 전탕 전과 후의 잔류농약 함량 측정 결과 모든 처방에서 검출되지 않았다.

3. 처방의 전탕 전과 후의 이산화황 잔류량을 측정 한 결과 葛根湯, 九味羌活湯, 小柴胡湯, 五積散 및 蔘

蘇飲서 전탕 전에 1.2, 3.4, 11.1, 12.0 및 5.7 mg/kg
으로 각각 검출되었으나 전탕 후에는 5가지 처방 모
두 이산화황이 검출되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국한의학연구원에서 지원하는 '표준한
방처방 EBM 구축사업'에 의해 수행되었으며, 이에
감사드립니다.

참고문헌

1. Massaro EJ. Handbook of human toxicology. New York : Boca Raton Press. 1990 : 149-88.
2. Rhee JS. A study on the content of heavy metal in domestic or foreign oriental medicine by means of quantitative analytical method. Seoul, Korea : MS Thesis, Dept of Oriental Medicine, Kyung Hee University.
3. WHO. Lead (Environmental Health Criteria 3). WHO. 1997 : 44-54.
4. Conor Reilly. Metal contamination of food. London:Applied Science Publisher LTD. 1980 : 119-22.
5. Conor Reilly. Metal contamination of food. 2nd edition. London : Elsevier Science Publishers LTD. 1991 : 95-8.
6. Maurice ES, Vernon RY. Modern nutrition in health and disease. 7th. Philadelphia. 1988.
7. KFDA. A notice from 2008-2, Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. 2008.
8. 박성수. GC/MS를 이용한 뇨의 유해화학물질 및 유기인계화합물의 대사물에 관한 연구. 건국대학교대학원 박사학위논문. 1998.
9. Rogan WJ, Gladen BC, McKinney JD, Carreras N, Hardy P, Thullen J, Tingelstad J, Tully M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and dichlorodiphenyl dichloroethene (DDE) in human milk: effects of maternal factors and previous lactation. Am J Public Health. 1986 ; 76 : 172-7.
10. Schecter A, Li L. Dioxins, dibenzofurans, dioxin-like PCBs, and DDE in U.S. Fast Food. Chemosphere. 1995 ; 34 : 1449-57.
11. Stevens MF, Ebell GF, Psaila-Savona P. Organochlorine pesticides in Western Australian nursing mothers. Med J Aust. 1993 ; 158 : 238-41.
12. Kutz FW, Wood PH, Bottimore DP. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. Rev Environ Contam Toxicol. 1991 ; 120 : 1-82.
13. KFDA. A notice from 2008-23, Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. 2008.
14. KFDA. A notice from 2008-3, Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. 2008.
15. Kim HY, Lee YJ, Hong KH, Kwon YK, Ko HS, Lee YK, Lee CW. Studies on the contents of naturally occurring of sulfite in foods. Korean J Food Sci Technol. 200 ; 32 : 544-9.
16. Kim HJ, Kim YK, Smith M. Sulfite analysis by ion exclusion chromatography: Application to the food and beverage industries. Food Technol. 1988 ; 11 : 113-5.
17. Holak W, Patel B. Differential pulse polarographic determination of sulfites in foods. J Assoc Off Anal Chem. 1987 ; 70 : 572-8.
18. Lawrence JF, Chadha RK. Determination of sulfite in foods by headspace liquid chromatography. J Assoc Off Anal Chem. 1988 ; 71 : 930-3.
19. Perfetti GA, Joe FL, Diachenko GW. Liquid chromatographic determination of sulfite in grapes and selected grape products. J Assoc Off Anal Chem. 1989 ; 72 : 903-6.
20. Holak W, Specchio J. Determination of sulfites in foods by simultaneous nitrogen purging and differential pulse polarography. J Assoc Off Anal Chem. 1989 ; 72 : 476-80.
21. Sullivan JJ, Hollingworth TA, Wekell MM, Newton RT, Larose JE. Determination of sulfite in food by flow injection analysis. J Assoc Off Anal Chem. 1986 ; 69 : 542-6.
22. Korean Code of Food. Korea Food & Drug Administration. KFDA. 2005.
23. AOAC. Official Methods of Analysis 16th ed. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1984.