

## 전탕 전과 후의 한약재 및 처방에 포함된 위해물질의 농도변화 - 다빈도 한약 처방을 중심으로 -

서창섭<sup>1</sup>, 황대선<sup>1</sup>, 이준경<sup>1</sup>, 하혜경<sup>1</sup>, 천진미<sup>1</sup>, 엄영란<sup>2</sup>, 장설<sup>3</sup>, 신현규<sup>1\*</sup>

1 : 한국한의학연구원 표준화연구본부 2 : 한국한의학연구원 한의융합연구본부  
3 : 한국한의학연구원 한약품질관리센터

### Concentration of Hazardous Substances of Before/after a Decoction - In Prescription of High Frequency -

Chang-Seob Seo<sup>1</sup>, Dae-Sun Huang<sup>1</sup>, Jun-Kyoung Lee<sup>1</sup>, Hye-Kyoung Ha<sup>1</sup>, Jin-Mi Chun<sup>1</sup>,  
Young-Ran Um<sup>2</sup>, Seol Jang<sup>3</sup>, Hyun-Kyoo Shin<sup>1\*</sup>

1 : Division of Standard Research, Korea Institute of Oriental Medicine  
2 : Division of TKM Integrated Research, Korea Institute of Oriental Medicine  
3 : Herbal Quality Control Center, Korea Institute of Oriental Medicine

#### ABSTRACT

**Objectives** : To compare the contents of hazardous substances 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 6 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 (SO<sub>2</sub>) were performed by Monier-Williams distillation method.

**Results** : 1. The mean values of heavy metal contents (mg/kg) for the samples were as follows: *Socheongryong-tang* (before decoction - Pb; 1.115, Cd; 0.179, As; 0.069 and Hg; 0.028, after decoction - Pb; 0.110, Cd; 0.011, As; 0.005 and Hg; 0.002), *Insampaedok-san* (before decoction - Pb; 1.207, Cd; 0.148, As; 0.171 and Hg; 0.026, after decoction - Pb; 0.075, Cd; 0.006, As; not detected and Hg; 0.001), *Oryung-san* (before decoction - Pb; 1.955, Cd; 0.430, As; 0.063 and Hg; 0.027, after decoction - Pb; 0.083, Cd; 0.013, As; 0.006 and Hg; 0.002), *Hwangryunhaedok-tang* (before decoction - Pb; 1.825, Cd; 0.210, As; 0.050 and Hg; 0.009, after decoction - Pb; 0.107, Cd; 0.010, As; 0.005 and Hg; 0.001), *Bangpungdongseong-san* (before decoction - Pb; 1.740, Cd; 0.162, As; 0.585 and Hg; 0.018, after decoction - Pb; 0.041, Cd; 0.006, As; 0.022 and Hg; not detected) and *Oyaksungi-san* (before decoction - Pb; 1.199, Cd; 0.183, As; 0.321 and Hg; 0.031, after decoction - Pb; 0.096, Cd; 0.008, As; 0.021 and Hg; 0.0004).

2. Contents (mg/kg) of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) before a decoction in *Socheongryong-tang*, *Insampaedok-san*, *Oryung-san*, *Hwangryunhaedok-tang*, *Bangpungdongseong-san* and *Oyaksungi-san* exhibited 3.2, 5.7, 4.5, 49.8, 7.8 and 22.4, respectively. However, contents of sulfur dioxide after a decoction in all samples were not detected.

3. Contents (mg/kg) of residual pesticides before/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 sulfur dioxide.

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

\* 교신저자 : 신현규, 대전시 유성구 엑스포로 483 한국한의학연구원 표준화연구본부 한약EBM연구센터  
· Tel : 042-868-9464 · E-mail : hkshin@kiom.re.kr  
· 접수 : 2009년 5월 1일 · 수정 : 2009년 6월 18일 · 채택 : 2009년 6월 22일

## 서론

최근 급속한 경제 발전 및 국민 소득 수준이 향상되면서 건강한 삶을 영위하기 위한 수단으로 한약 조제 및 건강 기능식품 제조 등에 한약재의 사용이 나날이 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 이와 함께 한약재의 안전성에 대한 우려 역시 커지고 있는 실정이다. 특히 한약은 그 수요가 급증함에 따라 한약재의 중금속, 잔류이산화황 및 잔류농약들에 대한 걱정이 대두되고 있다<sup>2)</sup>. 특히 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<sup>3,4)</sup>. 이러한 중금속은 한약재의 중금속 오염에 따른 인체 기능의 장애를 일으키는 Hg, Cd, Cr 및 Pb 등과 같은 유독금속과<sup>5)</sup> 유전자에 영향을 미치는 Cd, Mn 및 Cr 등과 같은 유전독성 금속으로 나뉜다<sup>6,7)</sup>. 국제적으로 설정된 중금속의 섭취허용량은 Cd, Hg, Pb 및 As의 경우 각각 55.4-71.1, 43, 3,000-30,000 및 120,000  $\mu\text{g}/60 \text{ kg person/day}$ 이다<sup>8)</sup>. 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 실정이다<sup>9)</sup>. As는 살서제, 제초제 등으로 이용되어 왔으며, 구토, 설사 및 복통을 일으키며, 만성증상으로 두통, 피곤, 피부이상 등을 일으키며<sup>10)</sup>, Cd는 단백질, 위장장애, 피곤, 혈액량 감소, 빈혈을 일으켜 유산, 사산, 기형아 출산 등을 초래한다<sup>11)</sup>. Hg는 공장폐수, 도시하수에 의한 오염, 수은계 농약에 의한 토양오염, 지각 중에 자연적으로 함유되어 있는 수은의 자연 탈기로 방출되며 심하면 장님이 되거나 중추신경의 이상에서 오는 말더듬, 운동기능 마비, 정신이상, 뇌 손상으로 인한 마비 등 많은 증상을 나타낸다<sup>12)</sup>. Pb는 인체에 축적 독성이 강한 금속으로 빈혈, 뇌 손상 마비, 신장장애 등을 일으킨다<sup>13)</sup>. 이러한 물질들은 모두 생물에서 필요성이 밝혀져 있지 않고 유해할 뿐이며 자체 독성뿐 아니라 축적성도 있어서 미량일 지라도 장기간 섭취하는 경우 체내에 축적량이 문제가 되고 있다<sup>2)</sup>. 또한 현재 유통되는 한약재 중에 농약에 대한 관심이 고조되고 있고, 농약은 약용식물 재배 시 해충 등의 제거목적으로 살포되어 한약재에 잔류 가능성이 많다. 실제 제2차 세계대전 이후 BHC, DDT, parathion 등의 살충제 사용으로 인체 건강에 대한 피해사례, 중독사고 및 환경 내 잔류성 등과 같은 피해가 보고되었다<sup>14-18)</sup>. 우리나라에서는 식품의약품안전청 고시에 의해 식품 및 의약품 등에는 약 200여 종의 농약에 대한 잔류허용기준이 있으나, 한약재에는 BHC ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ -BHC), DDT ( $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDT 및  $p,p'$ -DDT), aldrin, endrin 및 dieldrin 등 5종만이 설정되어 있어 한약재 중에 잔류농약에 대한 연구는 극히 미비한 상태이다<sup>19)</sup>. 이전에는 우리나라에서 유통되는 한약재 및 중국에서 수입

되는 약재에서 유통허용이 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 예정이다<sup>20)</sup>. 이산화황 함유량에 대한 연구는 천연유래 이산화황 함유량에 대한보고<sup>21-23)</sup>, 이산화황 분석방법의 상호 비교<sup>24,25)</sup> 및 이산화황 함유량 최적 분석방법을 설정하기 위하여 모니어윌리암스변법, 개량랭킹법, 이온크로마토그래피법 등을 비교한 것 등이 보고되어 있다<sup>21,26-29)</sup>. 그러나 한약재 중의 이산화황에 대한 모니터링<sup>30,31)</sup>은 일부만 보고되고 있을 뿐이어서 한약재 개별에 대한 체계적인 모니터링을 통한 잔류 허용기준 설정이 필요한 실정이다.

이에 본 실험에서는 선행연구로 발표한 감기약 처방<sup>32)</sup>, 소화기계 처방<sup>33)</sup> 및 다빈도 태음인 사상처방<sup>34)</sup>에 이어 한의계에서 다빈도 처방인小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散의 6가지 처방에 대하여 전탕 전과 후의 As, Pb, Cd 및 Hg 등의 중금속 함유량과 잔류이산화황 및 잔류농약의 함유량을 조사하였다. 이들 조사를 토대로 6종의 처방에 대한 안전성을 확립하고 중금속, 잔류이산화황 및 잔류농약의 함량 허용기준을 설정하는데 기초 자료로 활용하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

본 실험에 사용된 小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散의 구성처방인 작약(*Paenoniae Radix*, Hwasun, Korea), 세신(*Asiasari Radix et Rhizoma*, China), 건강(*Zingiberis Rhizoma*, Yeongcheon, Korea), 계지(*Cinnamomi Ramulus*, Vietnam), 오미자(*Schizandrae Fructus*, Mungyeong, Korea), 반하(*Pinelliae Tuber*, China), 인삼(*Ginseng Radix*, Geumsan, Korea), 독활(*Araliae Cordatae Radix*, Yeongcheon, Korea), 길경(*Platycodonis Radix*, Yeongcheon, Korea), 천궁(*Cnidii Rhizoma*, Yeongcheon, Korea), 복령(*Poria Sclerotium*, Yeongcheon, Korea), 생강(*Zingiberis Rhizoma*, Yeongcheon, Korea), 택사(*Alimatis Rhizoma*, Insil, Korea), 육계(*Cinnamomi Cortex*, Vietnam), 치자(*Gardeniae Fructus*, Muju, Korea), 당귀(*Angelicae Gigantis Radix*, Pyeongchang, Korea), 형개(*Schizonepetae Spica*, China), 진피(*Citri Unshius Pericarpium*, Jeju, Korea), 백지(*Angelicae Dahuricae Radix*, Yeongcheon, Korea) 및 대추(*Zizyphi Fructus*, Yeongcheon, Korea)는 (주)옵니허브(Yeongcheon, Korea)에서 구입하였으며, 마황(*Ephedrae Herba*, China), 감초(*Glycyrrhizae Radix*, China), 시호(*Bupleuri Radix*, China), 전호(*Peucedani Radix*, China), 강활(*Osterici Radix*, China), 지각(*Aurantii Fructus*, China), 박하(*Menthae Herba*, China), 백출(*Atractylodis*

Rhizoma, China), 저령(*Polyporus*, China), 황련(*Coptidis* Rhizoma, China), 황금(*Scutellariae* Radix, 정선), 황백(*Phellodendri* Cortex, China), 활석(*Talcum*, China), 석고(*Gypsum*, China), 방풍(*Saposhnikoviae* Radix, China), 대황(*Rhei* Rhizoma, China), 연교(*Forsythiae* Frucus, China), 망초(*Natrii* Sulfas, China), 오약(*Linderae* Radix, China) 및 백강잠(*Bombycis* Corpus, China)은 (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  $\mu$ m)를 통과한 균질한 재료를 사용하였다.

## 2. 시약 및 기기

본 실험에 사용한 시약은 중금속 분석 시 유해중금속 측정에 적합한 등급으로 불순물로 분석대상 물질을 포함하지 않는 질산( $\text{HNO}_3$ )을 사용하였고, 납, 카드뮴, 비소, 수은 분석에 사용한 표준원액은 (주)Anapex사(Daejeon, Korea)의 표준용액을 사용하였다. 잔류이산화황 시험에 사용한 염산(HCl)은 JT Baker사(USA), 에탄올(Ethyl Alcohol)과 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )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 시험 시 적정은 Titrator (Metrohm 798 MPT, Metrohm Co, Switzerland)를 사용하였고, 잔류농약 분석은 GC 17A system (Shimadzu, Japan)과 GCMS-2010 system (Shimadzu, Japan)을 사용하였다. Microwave digestion system은 Ethos 1600 (Milestone Co, Italy)를 사용하였다. 추출기는 초고속진공 저온추출기는 Kyung Seo 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%  $\text{HNO}_3$  solution에 투척시킨 후 3차 증류수로 세척한 다음 건조시킨 것을 사용하였다. 건조한 전탕 전의 6가지 처방(Table 1)에 대하여 각각 0.5 g을 정확하게 달아 극초단파 시료전처리장치 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 용량 플라스크에 표정

하여 검액으로 하였다. 질산 5 mL를 검액 조제와 같은 방법으로 조작하여 공시험액으로 하였다.

Table 1. Combinations of Crude Drugs in Herbal Medicine

Crude drugs	Compounded crude drugs (g)					
	Socheong-jong-tang	Insanpa-edok-san	Oryung-san	Hwangryun-haedok-tang	Bangung-tongseong-san	Oaksung-i-san
마황 <i>Ephedrae</i> Herba	5.625				1.6875	5.625
작약 <i>Paeoniae</i> Radix	5.625				1.6875	
세신 <i>Asiasari</i> Radix et Rhizoma	3.75					
건강 <i>Zingiberis</i> Rhizoma	3.75					1.875
계지 <i>Cinnamomi</i> Ramulus	3.75					
감초 <i>Glycyrrhizae</i> Radix	3.75	3.75			4.5	1.125
오미자 <i>Schizandrae</i> Fructus	5.625					
반하 <i>Pinelliae</i> Tuber	5.625					
인삼 <i>Ginseng</i> Radix		3.75				
시호 <i>Bupleuri</i> Radix		3.75				
전호 <i>Peucedani</i> Radix		3.75				
강활 <i>Asterici</i> Radix		3.75				
독활 <i>Araliae Cordatae</i> Radix		3.75				
지각 <i>Aurantii</i> Fructus		3.75				3.75
길경 <i>Platycodonis</i> Radix		3.75			2.625	3.75
천궁 <i>Cnidii</i> Rhizoma		3.75			1.6875	3.75
복령 <i>Poria</i> Sclerotium		3.75	5.625			
박하 <i>Menthae</i> Herba		3.75			1.6875	
생강 <i>Zingiberis</i> Rhizoma		3.75			6.25	3.75
택사 <i>Alimatis</i> Rhizoma			9.375			
백출 <i>Atractylodis</i> Rhizoma			5.625		1.3125	
저령 <i>Polyporus</i>			5.625			
육계 <i>Cinnamomi</i> Cortex			1.875			
황련 <i>Coptidis</i> Rhizoma				4.5		
황금 <i>Scutellariae</i> Radix				4.5	2.625	
황백 <i>Phellodendri</i> Cortex				4.5		
치자 <i>Gardeniae</i> Fructus				4.5	1.3125	
활석 <i>Talcum</i>					6.375	
석고 <i>Gypsum</i>					2.625	
방풍 <i>Saposhnikoviae</i> Radix					1.6875	
당귀 <i>Angelicae Gigantis</i> Radix					1.6875	
대황 <i>Rhei</i> Rhizoma					1.6875	
연교 <i>Forsythiae</i> Frucus					1.6875	
망초 <i>Natrii</i> Sulfas					1.6875	
형개 <i>Schizonepetae</i> Spica					1.3125	
진피 <i>Citri Unshius</i> Pericarpium						5.625
오약 <i>Linderae</i> Radix						5.625
백지 <i>Angelicae Dahuricae</i> Radix						3.75
백강잠 <i>Bombycis</i> Corpus						3.75
대추 <i>Zizyphi</i> Fructus						3.75

#### (2) 전탕 후

6가지 처방(Table 1)에 대하여 각각의 무게를 재서 약탕기에 넣고, 물을 시료의 10배로 첨가하여 100°C에서 120분간 전탕한 후 농축 및 동결건조 하였다. 이 시료들을 각각 약 10 g을 정확하게 달아 전탕 전과 같은 방법으로 처리하여 20 mL용량 플라스크에 표정하여 검액으로 하였으며, 질산 5 mL를 검액 조제와 같은 방법으로 조작하여 공시험액으로 하였다.

#### (3) 기기 분석조건

Table 2와 3과 같은 방법으로 중금속을 분석하였다.

Table 2. Operation Condition of Microwave Program

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

Table 3. Operation Condition of ICP Analysis

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

#### (4) Pb, Cd, As 및 Hg 분석

Pb, Cd의 표준용액(1,000 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(1,000 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) 잔류이산화황

잔류이산화황 함유량은 모니어-윌리엄스변법<sup>35)</sup>에 따라 정량하였다. 모니어-윌리엄스 증류장치 (Fig. 1)를 이용하여 증류플라스크(C)에 물 400 ml를 넣고 분액깔때기(B) 코크를 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% 과산화수소용액 30 ml를 넣는다. 15분 후 분액깔때기(B)를 떼고 검체 약 50 g을 정밀하게 달아 가루로 하고 5% 에탄올액 100 ml를 넣어 흔들어 섞고 플라스크(C)에 넣은 다음 분액깔때기(B)를 부착한 후 코크를 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)

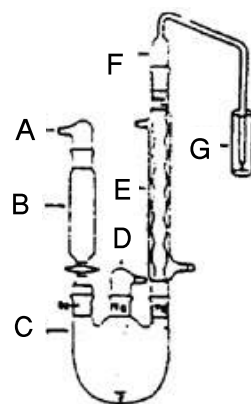


Fig. 1. Modified Monier-Williams distillation apparatus

#### 3) 잔류농약 측정

##### (1) 전탕 전의 추출 및 정제

건조한 전탕 전의 6가지 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 부크너깔때기로 감압여과 한다. 이 여액을 500 mL 분액깔때기에 옮기고 포화 식염수 50 mL와 증류수 100 mL를 가한다. 이에 디클로로메탄 70 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 정지하여 층을 분리시킨다. 아래층(디클로로메탄층)은 다른 분액깔때기에 모은다. 물층에 다시 디클로로메탄 70 mL를 넣고 흔들어 섞은 후 정지하여 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°C 이하)에서 감압농축시켜 용매를 날려 보낸 다음 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL에 녹여 시험용액으로 하였다.

##### (2) 전탕 후의 추출 및 정제

6가지 다빈도 처방(Table 1)에 대하여 각각의 무게를 재서 약탕기에 넣고, 물을 시료의 10배로 첨가하여 100°C에서 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 얻

어진 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 <sub>2</sub>
Injector Temp.	260 °C
Detector Temp.	280 °C
Column Temp.	120°C(4min) - 8°C/min - 260°C(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 <sup>-1</sup>
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

## 결과 및 고찰

### 1. 중금속 함량

#### 1) 중금속 표준액의 검량선 작성

6가지 다빈도 처방에 대한 중금속의 함량을 분석하기 위하여 Pb, Cd, As 및 Hg의 표준용액을 이용하여 검량선을 작성하였다. 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 같이 전권에 발표한 감기약, 소화기계 및 태음인 처방<sup>22-24)</sup>을 중심으로 연구한 결과에 서와 같이 양호한 직선성을 나타내었다.

#### 2) 전탕 전과 후의 중금속 함량

小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散에 대한 전탕 전/후의 중금속 (Pb, Cd, As 및 Hg)은 Table 6과 같다. 小青龍湯의 경우 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 각각 1.005, 0.179, 0.069 및 0.028 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.110, 0.011, 0.005, 및 0.002 mg/kg으로 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 89.1%, Cd는 93.9%, As는 92.8% 및 Hg는 92.9%가 각각 감소되었다. 人蔘敗毒散은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 1.207, 0.148, 0.171 및 0.026 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.075,

Table 6. Result of Pb, Cd, As, Hg Analysis and SO<sub>2</sub> Residual Contents

Materials		Heavy metals (mg/kg)				SO <sub>2</sub> residual (mg/kg)
		Pb	Cd	As	Hg	
小青龍湯 (Socheongryong-tang)	Before decoction	1.005	0.179	0.069	0.028	3.2
	After decoction	0.110	0.011	0.005	0.002	ND*
人蔘敗毒散 (Insampaedok-san)	Before decoction	1.207	0.148	0.171	0.026	5.7
	After decoction	0.075	0.006	ND	0.001	ND
五苓散 (Oryung-san)	Before decoction	1.955	0.430	0.063	0.027	4.5
	After decoction	0.083	0.013	0.006	0.002	ND
黃連解毒湯 (Hwangryunhaedok-tang)	Before decoction	1.825	0.210	0.050	0.009	49.8
	After decoction	0.107	0.010	0.005	0.001	ND
防風通聖散 (Bangpungtongseong-san)	Before decoction	1.740	0.162	0.585	0.018	7.8
	After decoction	0.041	0.006	0.022	ND	ND
烏藥順氣散 (Ovaksunggi-san)	Before decoction	1.199	0.183	0.321	0.031	22.4
	After decoction	0.096	0.008	0.021	0.0004	ND

\* : Not Detected

0.006, not detected 및 0.001 mg/kg 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 93.8%, Cd는 95.9%, As는 100.0% 및 Hg는 96.2%가 각각 감소되었다. 五苓散은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 1.955, 0.430, 0.063 및 0.027 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.083, 0.013, 0.006 및 0.002 mg/kg로 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 95.8%, Cd는 97.0%, As는 90.5% 및 Hg는 92.6%가 각각 감소되었다. 黃連解毒湯은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 1.825, 0.210, 0.050 및 0.009 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.107, 0.010, 0.005 및 0.001 mg/kg 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 94.1%, Cd는 95.2%, As는 90.0% 및 Hg는 88.9%가 각각 감소되었다. 防風通聖散의 경우 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 1.740, 0.162, 0.585 및 0.018 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.041, 0.006, 0.022 mg/kg 및 not detected로 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 97.6%, Cd는 96.3%, As는 96.2% 및 Hg는 100.0%가 각각 감소되었다. 또한 烏藥順氣散은 전탕 전의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량이 각각 1.199, 0.183, 0.321 및 0.031 mg/kg으로 검출된 반면에 전탕 후의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.096, 0.008, 0.021 및 0.0004 mg/kg 검출되어 Pb는 전탕 전에 비해 92.0%, Cd는 95.6%, As는 93.5% 및 Hg는 98.7%가 각각 감소되었다. 이는 모두 식약청 기준인 30 mg/kg보다 낮게 검출되었음을 알 수 있었다.

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	ρ,ρ'-DDE	19.850	0.1
β-BHC	15.972		ρ,ρ'-DDD	21.015	
γ-BHC	15.798		2,4-DDT	21.051	
δ-BHC	16.869		4,4-DDT	21.621	
Aldrin	17.310	0.01	Dieldrin	20.089	0.01
Endrin	20.794	0.01			

Table 8. Result of residual pesticides analysis

Materials		Pesticides (mg/kg)										
		$\alpha$ -BHC	$\beta$ -BHC	$\gamma$ -BHC	$\delta$ -BHC	2,4-DDT	4,4-DDT	$p,p'$ -DDE	$p,p'$ -DDD	Aldrin	Dieldrin	Endrin
小青龍湯 (Socheongryong-tang)	Before decoction	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	After decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
人蔘敗毒散 (Insam-paedok-san)	Before decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	After decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
五苓散 (Oryung-san)	Before decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	After decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
黃連解毒湯 (Hwangryunhaedok-tang)	Before decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	After decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
防風通聖散 (Bangpung-tongseong-san)	Before decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	After decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
烏藥順氣散 (Oyaksungi-san)	Before decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	After decoction	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

\* : Not Detected

## 2. 전탕 전과 후의 이산화황 함량

국내에서 다빈도 처방인 6가지 처방을 대상으로 한 이산화황 잔류량을 측정된 결과 Table 6과 같았다. 6가지 처방인 小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散에 대한 이산화황 측정결과는 小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散이 전탕 전에 3.2, 5.7, 4.5, 49.8, 7.8 및 22.4 mg/kg으로 각각 검출되었으나 전탕 후에는 6가지 처방 모두 이산화황이 검출되지 않았다.

## 3. 전탕 전과 후의 잔류농약 함량

GC/ECD와 GC/MSD를 이용하여 BHC ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ -BHC), DDT ( $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE, 2,4-DDT 및 4,4-DDT), aldrin, endrin 및 dieldrin 등과 같은 잔류농약의 함량을 조사하였다. 이들의 허용기준치는 BHC ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ -BHC)가 0.2 mg/kg, DDT ( $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE, 2,4-DDT 및 4,4-DDT)가 0.1 mg/kg, aldrin이 0.01 mg/kg, endrin이 0.01 mg/kg 및 dieldrin이 0.01 mg/kg으로 고시되어 있다(Table 7). 이들 잔류농약에 대한 머무름시간은  $\alpha$ -BHC (14.828 min),  $\gamma$ -BHC (15.798 min),  $\beta$ -BHC (15.972 min),  $\delta$ -BHC (16.869 min), aldrin (17.310 min),  $p,p'$ -DDE (19.850 min), dieldrin (20.089 min), endrin (20.794 min),  $p,p'$ -DDD (21.015 min), 2,4-DDT (21.051 min) 및 4,4-DDT (21.621 min)의 순으로 나타났다(Table 7). 이에 국내 한의계에서 처방 빈도가 높은 6가지 처방, 小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散에 대하여 잔류농약 함량을 조사한 결과 Table 8에서와 같이 전탕 전/후 모두 잔류농약이 검출되지 않음을 알 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 6가지 다빈도 처방에 대한 전탕 전과 후의 중금속, 잔류이산화황 및 잔류농약의 함량을 조사한 결과 잔류이산화황은 전탕 전과 후 모두 검출되지 않았고, 중금속과 잔류농약의 경우 전탕 후

의 함량이 식약청 기준보다 낮게 검출되었다. 전탕 전에 비해 전탕 후에 중금속과 잔류농약의 함량이 줄어든 결과는 다음과 같이 사료된다. 대부분 한약은 그대로 복용하기 보다는 전탕하기 전에 물로 세척을 할 때 잔류농약이 세척수에 의해 대부분 제거되는 것으로 사료된다. 또한 한약은 대부분 물로 끓여서 그 침출액만 복용하고 잔사나 침전물은 복용하지 않으므로 불용성 또는 난용성의 무기염 등과 같은 중금속들이 용출되지 않고 그대로 제거되는 것으로 사료된다. 그러나 보다 객관적인 안전성을 확립하고 중금속, 잔류이산화황 및 잔류농약의 함량 허용기준을 설정하는데 기초 자료로 활용하기 위해서는 세척수나 탕제 후 남은 찌꺼기 등에 대한 연구가 병행되어야 할 것으로 사료되며, 현재 이러한 연구가 수행 중에 있다. 나아가 각각의 처방 구성 한약제에 대한 유해물질 검사도 함께 병행되어야 할 것이다.

## 결론

본 연구는 한방의료기관에서 한약을 복용하는 환자들에게 전탕된 한약의 안전성을 확보하여, 안심하고 복용할 수 있는지를 알아보기 위해 한의계에서 처방 빈도가 높은 6가지 처방(小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散)을 대상으로 각각 전탕 전과 후의 중금속, 잔류이산화황 및 잔류농약 함량을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 한의계에서 처방 빈도가 높은 6가지 처방에 대하여 처방의 전탕 전과 후의 중금속 함량을 측정된 결과 전탕 전에 비해 전탕 후의 중금속 함량은 小青龍湯이 Pb는 89.1%, Cd는 93.9%, As는 92.8% 및 Hg는 92.9%가 각각 감소되었으며, 人蔘敗毒散이 Pb는 93.8%, Cd는 95.9%, As는 100.0% 및 Hg는 96.2%가 각각 감소되었다. 五苓散은 전탕 전에 비해 Pb는 95.8%, Cd는 97.0%, As는 90.5% 및 Hg는 92.6%가

- 각각 감소되었으며, 黃連解毒湯은 Pb는 94.1%, Cd는 95.2%, As는 90.0% 및 Hg는 88.9%가 각각 감소되었다. 또한 防風通聖散은 전탕 전에 비해 Pb는 97.6%, Cd는 96.3%, As는 96.2% 및 Hg는 100.0%가 각각 감소되었으며, 烏藥順氣散은 Pb는 92.0%, Cd는 95.6%, As는 93.5% 및 Hg는 98.7%가 각각 감소되었다.
2. 처방의 전탕 전과 후의 이산화황 잔류량을 측정된 결과 小青龍湯, 人蔘敗毒散, 五苓散, 黃連解毒湯, 防風通聖散 및 烏藥順氣散이 전탕 전에 3.2, 5.7, 4.5, 49.8, 7.8 및 22.4 mg/kg으로 각각 검출되었으나 전탕 후에는 6가지 처방 모두 이산화황이 검출되지 않았다.
  3. 처방의 전탕 전과 후의 잔류농약 함량 측정 결과 모든 처방에서 검출되지 않았다.

## 감사의 글

본 연구는 한국한의학연구원에서 지원하는 '표준한방 처방 EBM 구축사업'에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Oh CS, Seo DW, Yook CS, Lee YJ, Chang SY, Ze KR, Park JY, Lee JP, Seong RS, Park JY, Ko SK, Lee PJ. The variation of residual sulfur dioxide and marker components of herbal medicines during drying process. *Kor J Pharmacogn.* 2007 ; 38 : 299-304.
2. Yim OK, Han EJ, Chung JY, Park KS, Kang IH, Kang SJ, Kim YJ. The monitoring of some heavy metals in oriental herbal medicines and their intake rates. *Anal Sci Technol.* 2009 ; 22 : 129-35.
3. Massaro EJ. *Handbook of human toxicology.* New York : Boca Raton Press. 1990 : 149-88.
4. 이병철. 定量分析法에 의한 國·外產 韓藥材의 無機質成分 含量에 關한 研究. 경희대학교대학원 석사학위논문. 1995.
5. WHO. Lead (Environmental Health Criteria 3). WHO. 1997 : 44-54.
6. Conor Reilly. Metal contamination of food. London : Applied Science Publisher LTD. 1980 : 119-22.
7. Conor Reilly. Metal contamination of food. 2nd edition. London : Elsevier Science Publishers LTD. 1991 : 95-8.
8. Codex Alimentarius Commission, Contaminants : Joint FAO/WHO food standards program. Codex Alimentarius. Vol XVII, Rome. 1984 : 1-33.
9. KFDA. A notice from 2008-2. Seoul Korea : Korea Food and Drug Administration. 2008.
10. 승정자. 극미량 원소의 영양. (주)민음사. 1984 : 310.
11. 승정자. 극미량 원소의 영양. (주)민음사. 1984 : 321-2.
12. 승정자. 극미량 원소의 영양. (주)민음사. 1984 : 54.
13. 승정자. 극미량 원소의 영양. (주)민음사. 1984 : 225.
14. 박성수. GC/MS를 이용한 뇨의 유해화학물질 및 유기인계화합물의 대사물에 관한 연구. 건국대학교 대학원 박사학위논문. 1998.
15. 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.
16. Schecter A, Li L. Dioxins, dibenzofurans, dioxin-like PCBs, and DDE in U.S. Fast Food. *Chemosphere.* 1995 ; 34 : 1449-57.
17. Stevens MF, Ebell GF, Psaila-Savona P. Organochlorine pesticides in Western Australian nursing mothers. *Med J Aust.* 1993 ; 158 : 238-41.
18. Kutz FW, Wood PH, Bottimore DP. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Rev Environ Contam Toxicol.* 1991 ; 120 : 1-82.
19. KFDA. A notice from 2008-23. Seoul, Korea : Korea Food and Drug Administration. 2008.
20. KFDA. A notice from 2008-3. Seoul, Korea : Korea Food and Drug Administration. 2008.
21. 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.* 2000 ; 32 : 544-9.
22. 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.
23. Holak W, Patel B. Differential pulse polarographic determination of sulfites in foods. *J Assoc Off Anal Chem.* 1987 ; 70 : 572-8.
24. Kim HJ, Conca KR, Richardson MJ. Determination of sulfur dioxide in grapes, comparison of the Monier-Williams method and two ion exclusion chromatographic methods. *J Assoc Off Anal Chem.* 1990 ; 73 : 983-9.
25. Kang KJ, Oh GS, Cho JH, Kim HI, Choi YH, Kim YJ, Park SL, Ko KH, Jeung JH, Chung YC. Naturally occurring of sulfur dioxide and improvement of its determination method in medical herbs (crude drug materials). *Annual*

- Report of KFDA. 1999 ; 3 : 313-26.
26. Lawrence JF, Chadha RK. Determination of sulfite in foods by headspace liquid chromatography. *J Assoc Off Anal Chem.* 1988 ; 71 : 930-3.
  27. 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.
  28. 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.
  29. 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.
  30. Cho JH, Kim DH, Seong RS, Oh MH, Kang IH, Shim YH, Kim EK, Cho CH, Ji SK, Lee CK, Song YS, Oh JS, Won DH, Myung SW, Kim NJ. Studies on monitoring hazardous substances of natural medicines. *Annual Report of KFDA.* 2000 ; 4 : 567-82.
  31. Kim CM, song BJ, Na HS. Determination of sulfite contents in medicinal herbs. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2000 ; 29 : 375-9.
  32. Seo CS, Huang DS, Lee JK, Ha HK, Chun JM, Um YR, Jang S, Shin HK. Concentration of heavy metals, residual pesticides and sulfur dioxide of before/after a decoction. *Kor J Herbology.* 2008 ; 23 :51-8.
  33. Seo CS, Huang DS, Lee JK, Ha HK, Chun JM, Um YR, Jang S, Shin HK. Concentration of heavy metals, residual pesticides and sulfur dioxide of before/after a decoction - In prescription of digestive system -. *Kor J Herbology.* 2009 ; 24(1) : 111-9.
  34. 서창섭, 황대선, 이준경, 하혜경, 천진미, 엄영란, 장설, 김종열, 이시우, 신현규. 중금속, 잔류농약 및 잔류이산화황의 전탕 전, 후의 농도 변화 - 다빈도 태음인 사상처방을 중심으로 -. *사상체질의학회지.* 2009 ; 21 : 237-46.
  35. Korean Code of Food. Korea Food & Drug Administration. 2005.