

동물성 생약에 함유되어 있는 몇 가지 중금속에 대한 실태 조사

백선영¹ · 정재연¹ · 이지혜¹ · 박경수² · 강인호³ · 강신정³ · 김연제¹ · ★

¹한국과학기술연구원, 에너지환경연구본부, 환경기술연구단

²한국과학기술연구원, 연구조정부, 특성분석센터

³식품의약품안전청, 한약평가팀

(2008. 12. 4. 접수, 2009. 4. 18. 승인)

Monitoring of some heavy metals in oriental animality medicines

Sunyoung Baek¹, Jaeyoen Chung¹, Jihye Lee¹, Kyungsu Park², Inho Kang³,
Sinjung Kang³ and Yunje Kim¹ · ★

¹Center for Environmental Technology, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131,
Cheongryang, Seoul, Korea

²Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131,
Cheongryang, Seoul, Korea

³Herbal Medicine Evaluation Team, Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea

(Received December 4, 2008; Accepted April 18, 2009)

요 약: 국내에서 유통 중인 동물성 생약 38개 품목 총 325개 시료를 대상으로 ICP-MS와 수은자동분석 기기를 이용하여 납, 카드뮴, 비소, 수은의 오염실태 조사를 수행하였다. 검출된 농도 범위는 납 $0.02 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 11.29 mg kg^{-1} , 카드뮴 $0.01 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 2.50 mg kg^{-1} , 비소 $0.12 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 5.27 mg kg^{-1} 이었으며, 수은의 경우 검출 범위를 초과한 한 개의 시료를 제외하면 $0.01\sim 77.11 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 나타났다. 전체 동물성 생약 38품목 중 납, 카드뮴, 비소, 수은 모두가 잔류허용기준치 이하로 검출된 동물성 생약은 별갑과 오배자 2개 품목이었고, 22개 품목에서 납의 오염이 가장 큰 비중을 차지하였다. 수은의 경우 농도 범위가 비교적 넓게 나타난 녹각 등 16개 품목뿐만 아니라 전체 시료의 54.46%가 잔류허용기준치를 초과하였다. 따라서 납과 수은에 대한 지속적인 실태조사를 실시하고 오염원인 추적을 위한 연구가 수행되어야 할 필요가 있는 것으로 나타났다.

Abstract: Four heavy metals (Pb, Cd, As, and Hg) in 38 species (total 325 samples) of oriental animality medicines were monitored by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and automatic mercury analyzer (AMA). The detected concentration range of Pb, Cd, As was presented as $0.02 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 11.29 mg kg^{-1} , $0.01 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 2.50 mg kg^{-1} , $0.12 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 5.27 mg kg^{-1} , respectively. In case of Hg, it the concentration range was $0.01\sim 77.11 \text{ mg kg}^{-1}$ except one sample which exceeded detection limit. In all samples of Amydae Carapax and Gallnut, it was not detected over the maximum residue limits of metals. Pb is in charge of the greatest portion of contamination in 22 species of animality medicines, and in case of Hg, 54.46% of total samples were over the maximum residue limits. Therefore, environmental levels of Pb and Hg are needed to continue the researches and the studies for tracking pollution source are required.

Key words : animality medicine, heavy metals, lead, cadmium, arsenic, mercury, ICP-MS, AMA

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-958-5060 Fax : +82-(0)2-958-5839

E-mail : yjkim@kist.re.kr

1. 서 론

현대 과학기술의 발달로 인간의 평균 수명이 증가하고 생활 양식이 서구화되고 있으며, 산업화에 따른 주거환경과 경제성장에 의한 서구문화의 수용으로 생활의 패턴이 다양하게 변화하고 있다. 또한 식습관의 서구화로 인해 각종 성인병 등 퇴행성질환이 증가하는 추세로,¹ 이에 따라 건강에 대한 관심이 높아지고 있다.

우리나라에서 가장 많이 사용되고 있는 약품은 한약재로 그에 대한 관심도 높아지고 있다. 천연물을 기원으로 하는 한약은 한방약, 민간약 혹은 한방제제, 식품의 감미료, 향료, 건강식품, 기능성 식품 등의 원료로 매년 다량이 사용되고 있으며, 꾸준히 주목 받고 있다.² 한의학에서 중요한 치료 수단으로 사용하고 있는 한약은 자연에 존재하는 다양한 식물, 동물, 광물질을 천연 그대로 사용하거나 건조 및 수처 등의 일정한 가공을 통해 원재료로 사용하고 있다.³ 이러한 한약재의 생약뿐만 아니라 동물성 생약 역시 건강 증진 및 질병 치료의 목적으로 그 사용량과 종류가 급증하고 있으며 현재 우리나라에서 법적으로 인정하는 약재의 수는 동물성 생약 54종을 포함하여 514종에 이르고 있다.⁴

하지만 이들의 수요가 급증함에 따라 약재의 중금속 및 농약 오염에 대한 걱정이 대두되고 있다. 산업화 및 공업화로 인해 배출되는 각종 오염물질 중에서 납, 카드뮴, 비소, 수은 등과 같은 중금속 물질은 토양에서 이동성이 낮고 축적성이 높기 때문에 토양을 오염시킨다.⁵ 중금속이 체내로 들어오면 13~16년의 반감기를 가지고 장기간 체내에 축적되어^{6,7} 금속을 포함하는 여러 효소의 활성을 저하시키고 뼈, 신장, 간에 만성 중독증상을 유발하며⁸ 다른 중금속 또는 무기질과 상호 작용하여 동물의 성장을 저해한다고 보고되어 있다.⁹ 이들 유해 중금속 중 납은 산업계에서 다양한 사용으로 인해 주목 받는 미량금속으로, 헤모글로빈 결핍으로 인한 빈혈, 뇌 손상마비, 신장장애 등을 일으킨다.¹⁰ 납은 일본 국립의약품식품위생연구소에서 내분비계장애 추정물질로, 미국 일리노이 주 환경청(IEPA; Illinois Environmental Protection Agency)에서는 가능성 있는 물질로(Probable Category: 동물실험 및 생물학적 실험에서 내분비계 장애작용의 상당한 증거가 있는 화합물), 국제암연구기관(IARC; International Agency for Research on Cancer)에서는 Group 2B(사람에 대해 발암성이 의심됨)로 분류하였다.^{11,12}

카드뮴은 아연, 구리, 납의 제련 시 생기는 폐수 및 비료에서 오염되는 것으로 알려져 있는데 특히 인산 비료에는 상당량의 카드뮴이 함유되어 있다.^{13,14} 이는 단백질, 위장장애, 피로, 혈액량 감소, 빈혈등을 일으켜 유산, 사산, 기형아 출산 등을 초래한다.¹¹ 또한 일본 국립의약품식품위생연구소에서 내분비계장애 추정물질로, 미국 일리노이 주 환경청에서는 가능성 있는 물질로, 국제암연구기관에서는 Group 1(사람에 대해 발암성 있음)로 분류하였다.¹² 비소는 쥐약, 제초제 등으로 이용되며, 메스꺼움, 구토, 설사, 복통을 일으키고, 만성 증상으로 두통, 피곤, 피부이상 등을 일으킨다.¹⁵ 130 mg 섭취 시 12~24시간 안에 사망한다고 보고되었다.¹⁶

이와 같이 중금속이 인체에 치명적인 영향을 미치고 있으나, 중금속 및 미량금속의 오염유무와 그 정도에 대하여 판단할 수 있는 자료가 부족한 실정이다. 특히 한약재의 경우 국민의 보건위생 문제와 직결된 의약품이라는 점에서 재배나 유통과정에서 발생하는 오염을 줄이는 것이 중요한 과제이다.¹⁷

본 연구에서는 국내에서 유통 중인 동물성 생약 38개 품목을 대상으로 신뢰성이 확보된 중금속 검사법을 활용한 모니터링을 통하여 유해 중금속(납, 카드뮴, 비소, 수은)의 오염현황을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료채취

대한약전 및 대한약전 외 한약(생약) 규격집에 수록되어 있는 한약재 중 식품의약품안전청 생약규격집과 협의하여 동물성 약 38개 품목을 선정하여 본 연구에 사용하였고, Table 1에 그 이름과 수량을 나타내었다. 분석 대상으로 선정된 동물성 생약은 국내 최대 한약 시장인 서울 경동시장과 대구 약령시장, 그리고 중국의 5대 약재시장인 광조우(州), 시한(西晝), 안궈(安鵠), 송두(宋都), 쿤밍(昆明)의 생약을 수입하는 국내의 약업사를 통해 각 종별로 3~10개씩 수집되었다. 구입된 동물성 생약 중 진품만을 선별하여 실온에서 보관하였다.

2.2. 시약 및 기기

2.2.1 시약 및 기기

본 연구에 사용된 증류수는 1차 증류한 후 이온수지를 통과시켜 정제하는 Milli-Q water purification system (Millipore, Billerica, MA, USA)을 사용하였다.

Table 1. Name of animality medicine and number of amples analyzed

No.	English Name	Quantity
1	Galli Stomachichum Corium	10
2	Testudinis Plastrum	5
3	Vespae Nidus	5
4	Cervi Cornu	10
5	Cervi Cornus Colla	7
6	Cervi Parvum Cornu	8
7	Gryllotalpae Corpus	10
8	Cordyceps	6
9	Tabanus	10
10	Ostreae Testa	10
11	Cantharides	10
12	Bombycis Corpus	10
13	Amydae Carapax	10
14	Serpentis Periostracum	10
15	Moschus	10
16	Mantidis Ootheca	10
17	Haliotidis Concha	10
18	Eumeces	5
19	Cicadidae Periostracum	10
20	Bufonis Venenum	5
21	Hirudo	10
22	Vespertili Excrementum	10
23	Piscis Colla	5
24	Antelopsis Cornu	3
25	Scolopendrae Corpus	10
26	Trogopterorum Faeces	10
27	Gallnut	5
28	Fossilia Ossis Mastodi	10
29	Fel Tauri	5
30	Eupolyphaga	3
31	Bombycis Excrementum	10
32	Scorpion	10
33	Holotrichia	10
34	Lumbricus	10
35	Gecko	8
36	Hippocampus	8
37	Stichopus	10
38	Sepiae Os	10

시료의 분쇄를 위해 한일전기(서울, 한국)의 FM-904T(C) 시료분쇄기를 사용하였으며, 분쇄 과정의 오염을 피하기 위하여 사용하기 전에 3차 증류수로 3번 세척한 후 시료 일부를 1차 분쇄하여 버린 후 2차 분쇄를 한 시료를 사용하였다. 전처리에 사용한 HNO₃는 동우화인켐(서울, 한국)으로부터 구입한 특급 시약이었으며, H₂O₂는 Fluka사(Saint Louise, MO, USA)로

Table 2. The operating conditions of ICP-MS

Descriptions	Conditions
R.F. generator	Free-running type, 40 MHz
R.F. power	1400 W
Coolant gas flow rate	17.0 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	2.00 L min ⁻¹
Nebulizer gas flow rate	1.05 L min ⁻¹
Sample uptake flow	1.00 L min ⁻¹
Nebulizer	Concentric type
Spray chamber	Cychronic type
Torch	Demountable
Interface cones	Platinum
Quadrupole chamber	1×10 ⁻⁶ torr
Dwell time	600 ms
Pb/mass	208, 206
Cd/mass	114, 112
As/mass	75
Cu/mass	63, 65

부터 구입한 특급 시약이었다. 시료의 산 분해를 위해서는 MTOPS사(서울, 한국)로부터 구입한 MS 1036 hot plate를 사용하였고, 여과를 위해서는 Toyo Roshi Kaisha사(도쿄, 일본)로부터 구입한 NO. 5C 여과지를 사용하였다. 4종의 분석대상 중금속인 Pb, Cd, As, Hg의 표준용액(10 mg L⁻¹)은 PE sciex사(Concord, Ontario, Canada)로부터 구입하여 희석한 후 사용하였다.

2.2. 측정기기

시료 분석을 위해 사용한 유도결합플라즈마-질량분석기(ICP-MS)는 Perkin Elmer사(Waltham, MA, USA)의 Elan 6100 DRC plus로써 최적 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 수은 분석을 위해 사용한 automatic mercury analyzer(AMA)는 Milestone사(Shelton, CT, USA)의 AMA254로써 최적 분석 조건은 Table 3에 나타내었다.

2.3. 전처리 방법

시료는 구입 직후 실온에서 보관하고, 분쇄기와 막자 사발을 이용하여 매우 곱게 갈아 용기에 넣어 밀봉하고 냉동건조 하였다. 시료의 납, 카드뮴, 비소의 분석을 위해 EPA Method 200.3 법을 참조하여 전처리 하였다. 시료 0.5 g을 취해 50 mL 비커에 담아 질산 15 mL을 넣고 시계 접시로 덮어 하루 밤 방치하여 예비분해 한 후, 약 200 °C의 hot plate 위에서 가열하여 산 분해 하였다. 용액이 미황색이 될 때까지 10 mL의 질산을 3~4차례 더 가하고 수시로 H₂O₂를 2~3

Table 3. The operating conditions of automatic mercury analyzer

Descriptions	Conditions
Wavelength	256.65 nm
Interface filter	254 nm
Bandwidth	9 nm
Detector	Silicon UV photodetector
Working range	0.02~600 ng Hg
Drying temperature	300 °C
Drying time	80 sec
Decomposition temperature	850 °C
Decomposition time	150 sec
Waiting time	60 sec
Amalgam-heating time	12 sec
Recording time	30 sec
Sampling mode	Auto

방울을 첨가하여 용액이 미황색 내지 무색이 되면 실온에서 식힌 후 증류수 30 mL을 가하고 한차례 더 끓였다. 분해가 끝난 시료용액을 거름종이로 여과하여 25 mL 부피플라스크에 넣고, 증류수로 25 mL 표선에 맞춘 후 ICP-MS로 정량분석 하였다. 수은은 휘발성 금속이기 때문에 위와 같이 산을 이용하여 습식전처리를 하면 정량분석 결과가 양호하지 못하기 때문에 전처리 과정 없이 금아말감법을 이용한 자동수은분석기기(AMA)를 이용하여 0.01 g의 시료를 정량분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험 방법의 유효성 검증

본 연구에서 시행된 실험 방법의 유효성을 검증하기 위하여 직선성, 검출한계, 회수율, 정확성 및 재현성을 확인하였다. 검량선을 작성하기 위해 분석대상 중금속들의 표준용액(10 mg L⁻¹)을 증류수로 희석하여 사용하였다. 카드뮴, 납, 비소의 경우, 검량선 작성을 위한 농도는 1, 5, 10, 20, 100 µg L⁻¹이었으며 각 농도마다 3회 반복하여 측정하였다. 이때 납의 검량선은 $y=298.52x+78.39$, $r^2=1$, 카드뮴의 검량선은 $y=76.832x+0.226$, $r^2=1$, 비소의 검량선은 $y=38.936x-13.938$, $r^2=1$ 이었다. 수은의 경우에는 시료로부터 검출된 농도 범위가 넓어 낮은 농도 범위(1, 5, 10, 20, 30 µg L⁻¹)와 높은 농도 범위(100, 200, 300 µg L⁻¹)로 나누어 검량선을 작성하였다. 저농도의 검량선은 $y=0.0245x+0.0238$, $r^2=0.994$, 고농도의 검량선은 $y=0.0018x+0.0281$, $r^2=0.9973$ 을 나타내었다.

Table 4. Validation results of acid digestion method (n=7)

	Recovery (%)	Accuracy (%)	RSD (%)
Pb	86.6	93.2	7.8
Cd	82.6	107.7	7.4
As	87.3	102.7	8.3

Table 5. Limits of detection and quantification for heavy metals by ICP/MS

	Pb	Cd	As	Hg
LOD (pg)	9.67	5.15	62.29	2.69
LOQ (pg)	29.31	15.71	188.77	8.16

회수율 실험은 바탕시료를 사용하는 것이 바람직하나 증급속에 오염되지 않은 생약제가 없다는 가정 하에 대상 시료 중 모려를 선택하여 표준물질(200 µg L⁻¹)을 첨가한 총 7개의 시료와 바탕시료 3개를 동일한 전처리 방법을 거친 후, 표준물질이 첨가된 시료의 농도와 바탕시료의 농도 차이를 구하는 방법으로 회수율을 알아보았으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험 결과 얻은 평균 회수율은 납 86.6%, 카드뮴 82.6%, 비소 87.3%이었고, 정밀도는 납 93.2%, 카드뮴 107.8%, 비소 102.7%이었으며, 재현성은 납 7.8%, 카드뮴 7.4%, 비소 8.3%이었다. 이와 같은 유효성 검증법으로부터 얻어진 ICP-MS의 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 각각 납 0.02와 0.06, 카드뮴 0.01과 0.03, 비소 0.12와 0.38 그리고 수은 0.27과 0.82 µg kg⁻¹이었다. Table 5에는 LOD와 LOQ 값에 분석한 시료의 양(납, 카드뮴, 비소의 분석을 위해서는 0.5 g, 수은의 분석을 위해서는 0.01 g)을 곱한 값을 나타내었다.

3.2. 동물성 생약 중 중금속에 대한 모니터링 결과

본 연구에서는 동물성 생약 38품목(각 시료당 3~10개) 325개의 시료에 대하여 납, 카드뮴, 비소, 수은 네 종류의 중금속에 대한 모니터링을 실시하였으며, 이에 대한 모니터링 결과는 Table 6에 나타내었다.

납의 경우 전체 시료에서 0.02 µg kg⁻¹ (D.L.)~11.29 mg kg⁻¹이 검출되었고, 평균 농도가 잔류허용기준치 5.00 mg kg⁻¹을 초과한 생약은 용골(7.47 mg kg⁻¹)로써 7개의 시료에서 잔류허용기준치를 초과한 농도의 납이 검출되었다. 평균 농도가 잔류허용기준치를 넘지 않았더라도 그 값을 초과한 시료는 7 품목 12개 시료이었으며, 따라서 용골을 포함하면 총 19개 시료로써 전체 시료의 5.9%가 기준치를 초과한 것으로 나타났

Table 6. Average concentrations and ranges of heavy metals about each animality medicine

Sample	Concentration average (range) (mg kg ⁻¹)			
	Pb	Cd	As	Hg
Galli Stomachichum Corium	0.05 (D.L-0.19)	0.02 (D.L-0.05)	0.05 (0.01-0.14)	0.08 (0.02-0.23)
Testudinis Plastrum	0.29 (D.L-1.17)	<D.L	0.08 (0.03-0.16)	0.18 (0.11-0.27)
Vespae Nidus	1.54 (1.49-1.63)	0.05 (0.02-0.07)	0.17 (0.12-0.26)	0.82 (0.27-2.24)
Cervi Cornu	0.21 (0.10-0.61)	0.00 (D.L-0.01)	0.06 (0.01-0.12)	0.65 (0.01-3.51)
Cervi Cornus Colla	1.58 (0.67-2.58)	0.03 (D.L-0.18)	0.09 (D.L-0.27)	0.15 (0.05-0.21)
Cervi Parvum Cornu	0.34 (D.L-0.90)	0.00 (D.L-0.01)	0.06 (D.L-0.20)	0.17 (0.07-0.42)
Gryllotalpae Corpus	0.99 (0.62-1.64)	0.12 (0.07-0.33)	1.84 (1.06-2.82)	2.49 (1.31-4.26)
Cordyceps	0.37 (0.06-0.94)	0.02 (D.L-0.05)	0.57 (0.29-0.77)	0.19 (0.13-0.34)
Tabanus	0.52 (D.L-1.74)	0.78 (0.06-1.31)	0.21 (0.07-0.32)	0.82 (0.62-1.16)
Ostreae Testa	0.07 (D.L-0.19)	<D.L	0.01 (D.L-0.05)	0.24 (0.05-1.42)
Cantharides	0.25 (D.L-1.68)	0.01 (D.L-0.01)	0.13 (0.04-0.23)	0.84 (0.43-1.41)
Bombycis Corpus	0.80 (0.29-1.80)	0.02 (D.L-0.03)	1.74 (0.02-2.45)	1.05 (0.10-3.59)
Amydae Carapax	0.54 (D.L-2.26)	0.00 (D.L-0.01)	0.14 (0.01-0.55)	0.09 (0.04-0.16)
Serpentis Periostracum	4.13 (2.64-5.95)	0.14 (0.07-0.18)	1.27 (0.75-1.86)	0.70 (0.40-0.96)
Moschus	1.73 (0.07-5.68)	0.02 (D.L-0.16)	0.06 (D.L-0.55)	0.18 (0.11-0.25)
Mantidis Ootheca	0.70 (0.53-0.95)	0.04 (0.03-0.06)	0.32 (0.19-0.47)	0.17 (0.07-0.46)
Haliotidis Concha	0.12 (D.L-0.30)	0.01 (D.L-0.02)	0.07 (0.02-0.15)	0.27 (0.07-1.28)
Eumeces	0.72 (0.12-1.91)	0.13 (0.01-0.36)	0.40 (0.11-0.92)	0.17 (0.06-0.37)
Cicadidae Periostracum	1.03 (0.56-1.46)	0.07 (0.03-0.14)	0.61 (0.20-1.25)	0.53 (0.06-3.04)
Bufo venenum	4.78 (2.68-8.72)	0.15 (0.06-0.41)	1.07 (0.47-1.91)	0.11 (0.05-0.28)
Hirudo	1.21 (0.23-1.51)	0.00 (D.L-0.02)	0.53 (0.09-2.64)	0.40 (0.26-0.57)
Vespertili Excrementum	0.78 (0.08-1.96)	1.04 (D.L-2.50)	0.77 (0.02-1.57)	0.30 (0.13-0.80)
Piscis Colla	3.40 (0.68-4.43)	0.06 (0.01-0.12)	0.37 (0.10-0.55)	0.42 (0.13-1.43)
Antelopsis Cornu	0.83 (0.76-0.87)	0.04 (D.L-0.08)	0.14 (0.07-0.19)	0.12 (0.07-0.22)
Scolopendrae Corpus	0.67 (0.13-1.95)	0.14 (0.04-0.40)	1.27 (0.41-2.46)	1.49 (0.36-6.08)
Troglodyterum Faeces	2.86 (0.15-6.20)	0.37 (0.23-0.51)	0.35 (0.21-0.45)	0.55 (0.32-1.47)
Gallnut	0.10 (D.L-0.18)	0.02 (D.L-0.03)	0.05 (0.01-0.13)	0.10 (0.07-0.13)
Fossilis Ovis Mastodi	7.47 (1.07-11.29)	0.03 (D.L-0.06)	3.88 (0.53-5.27)	0.32 (0.20-0.69)
Fel Tauri	3.50 (1.48-5.30)	0.39 (0.34-0.44)	0.24 (0.21-0.30)	0.16 (0.10-0.26)
Eupolyphaga	2.93 (0.64-6.05)	0.13 (0.01-0.32)	1.09 (0.37-1.74)	0.12 (0.09-0.15)
Bombycis Excrementum	0.62 (0.12-4.53)	0.02 (D.L-0.16)	0.08 (0.01-0.59)	0.15 (0.12-0.22)
Scorpion	0.53 (0.10-2.20)	0.44 (0.30-0.56)	0.38 (0.16-0.77)	9.64 (0.32-77.11)
Holotrichia	1.68 (0.55-3.51)	0.06 (D.L-0.25)	0.40 (0.04-0.95)	0.35 (0.18-0.76)
Lumbricus	3.50 (0.42-7.18)	0.34 (0.01-1.04)	2.36 (0.11-3.95)	0.24 (0.16-0.39)
Gecko	0.59 (0.13-1.63)	<D.L	0.04 (D.L-0.09)	2.07 (0.48-8.08)*
Hippocampus	0.35 (D.L-1.86)	0.09 (0.01-0.29)	0.66 (0.06-1.52)	0.25 (0.09-0.77)
Stichopus	0.02 (D.L-0.10)	0.00 (D.L-0.01)	0.63 (0.02-2.01)	1.03 (0.13-3.74)
Sepiae Os	0.07 (D.L-0.65)	0.08 (0.02-0.15)	1.59 (0.70-3.38)	0.19 (0.05-0.94)

*: except for over-detection value

다. 그 품목은 사퇴(2개 검출), 사향(1개 검출), 섬소(3개 검출), 오령지(1개 검출), 우담(2개 검출), 자충(1개 검출), 지룡(2개 검출)이었다. 농도 분포도를 살펴보면 (Fig. 1), 가장 큰 농도 분포도를 나타내는 시료는 용골로써 검출 농도의 최대값과 최소값의 차이가 10.22 mg kg⁻¹이었다. 지룡은 6.76 mg kg⁻¹, 오령지는 6.05

mg kg⁻¹, 섬소는 5.97 mg kg⁻¹, 사향은 5.61 mg kg⁻¹, 자충은 5.41 mg kg⁻¹의 차이를 나타내었다. 이와 같은 결과를 통해 용골, 지룡, 오령지, 섬소, 사향, 자충 6개의 시료는 유통 과정이나 동물의 사육 또는 자생 환경 등 다양한 오염 경로가 존재함을 알 수 있었다. 한편 사퇴는 2개의 시료에서 잔류허용기준치를 초과한

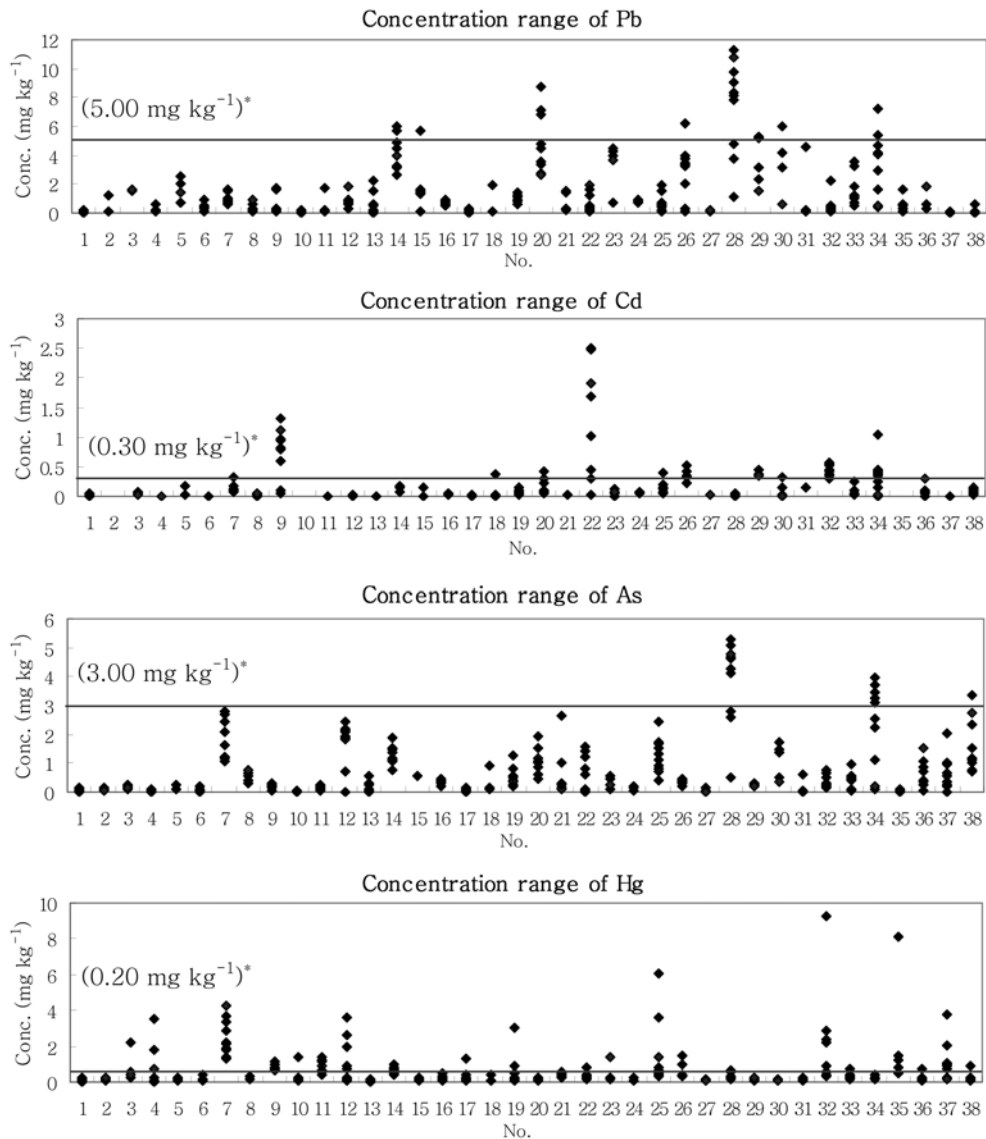


Fig. 1. Concentration range diagrams of Pb, Cd, As and Hg about each species.

농도의 납이 검출되었지만 농도 차이가 3.31 mg kg^{-1} 로 비교적 작은 값을 나타내었으며, 농도 차이가 비교적 큰 6개의 생약을 제외한 나머지 생약(사퇴, 우담)은 비록 잔류허용기준치를 초과한 시료가 있었지만 오염의 노출이 비교적 적은 것으로 나타났다.

카드뮴의 경우 전체 시료에서 $0.01 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (DL)~ 2.50 mg kg^{-1} 이 검출되었고, 평균 농도가 잔류허용기준치 0.30 mg kg^{-1} 을 초과한 생약은 야명사(1.04 mg kg^{-1}), 맹충(0.78 mg kg^{-1}), 전갈(0.44 mg kg^{-1}), 우담(0.39 mg kg^{-1}), 오령지(0.37 mg kg^{-1}), 지룡(0.34 mg

kg^{-1})이었다. 잔류허용기준치를 초과한 시료는 모두 11 품목 48개로써 전체 시료의 14.8%이었으며, 그 품목은 누고(1개 검출), 맹충(8개 검출), 석룡자(1개 검출), 섬소(1개 검출), 야명사(6개 검출), 오공(1개 검출), 오령지(9개 검출), 우담(5개 검출), 자충(1개 검출), 전갈(9개 검출), 지룡(6개 검출)이었다. 농도 분포도를 살펴보면(Fig. 1) 가장 큰 농도 분포도를 나타내는 시료는 야명사로 검출 농도의 최대값과 최소값의 차이는 2.50 mg kg^{-1} 으로 나타났고, 다음으로 맹충은 1.25 mg kg^{-1} , 지룡은 1.03 mg kg^{-1} 으로 나타났다. 한편 누고,

석룡자, 섬소, 오공, 오령지, 우담, 자충, 전갈은 비록 잔류허용기준치를 초과한 시료가 있다 하더라도 농도 차이가 비교적 작은 것으로 나타났다.

비소의 경우 전체 시료에서 $0.12 \mu\text{g kg}^{-1}$ (D.L)~ 5.27mg kg^{-1} 이 검출되었고, 평균 농도가 잔류허용기준치 3.00mg kg^{-1} 을 초과한 생약은 용골(3.88mg kg^{-1})

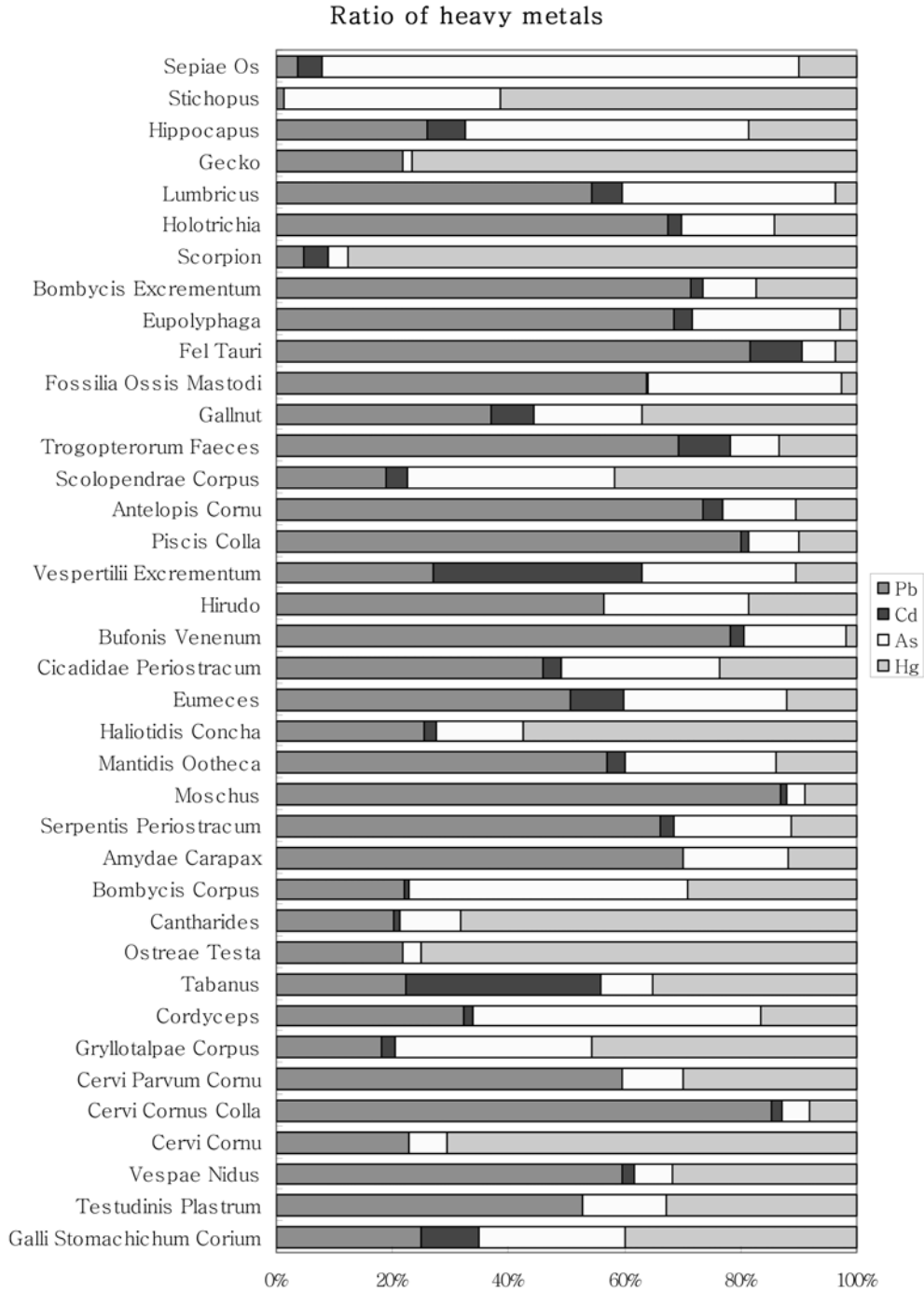


Fig. 2. Ratio of four heavy metals about each species.

이었다. 잔류허용기준치를 초과한 시료는 모두 3 품목 13개로써 전체 시료의 4.00%이었으며, 그 품목은 용골(7개 검출), 지룽(5개 검출), 해표초(1개 검출)이었다. 농도 분포도를 살펴보면(Fig. 1) 가장 큰 농도 분포도를 나타내는 품목은 용골로써 최대값과 최소값의 차이가 4.74 mg kg^{-1} 이었으며, 다음으로 지룽 3.84 mg kg^{-1} , 해표초 2.68 mg kg^{-1} , 수질 2.55 mg kg^{-1} , 백강잠 2.43 mg kg^{-1} , 오공 2.05 mg kg^{-1} 으로 나타났다. 이 중 백강잠, 수질, 오공은 잔류허용기준치를 초과하지 않았으나 농도 분포도 차이가 큰 것으로 나타났으며 특히 누고는 농도분포범위가 $1.06\sim 2.82 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 비교적 좁으나 최대 검출 값이 잔류허용기준치(3.00 mg kg^{-1})에 매우 인접해 있기 때문에 지속적인 실태조사가 필요한 것으로 나타났다.

수은의 경우, 수은자동분석기기의 검출 한계를 초과한 시료를 제외하면 농도분포범위가 $0.01\sim 77.11 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 나타났고, 평균 농도가 잔류허용기준치(0.20 mg kg^{-1})를 초과한 품목은 전갈(9.64 mg kg^{-1}), 누고(2.49 mg kg^{-1}), 오공(1.49 mg kg^{-1}), 백강잠(1.05 mg kg^{-1}), 해삼(1.03 mg kg^{-1}), 반묘(0.84 mg kg^{-1}), 노봉방(0.82 mg kg^{-1}), 맹충(0.82 mg kg^{-1}), 사퇴(0.70 mg kg^{-1}), 녹각(0.65 mg kg^{-1}), 오령지(0.55 mg kg^{-1}), 선퇴(0.53 mg kg^{-1}), 어교(0.42 mg kg^{-1}), 수질(0.40 mg kg^{-1}), 제조(0.35 mg kg^{-1}), 용골(0.32 mg kg^{-1}), 야명사(0.30 mg kg^{-1}), 석결명(0.27 mg kg^{-1}), 해마(0.25 mg kg^{-1}), 모려(0.24 mg kg^{-1}), 지룽(0.24 mg kg^{-1})으로 21 품목이었다. 특히 합개의 경우 한 개의 시료에서 수은자동분석기기의 검출 범위를 초과하였으며 이 시료를 제외한 나머지 시료의 평균농도는 2.07 mg kg^{-1} 이었다. 잔류허용기준치를 초과한 시료는 모두 177개로 전체 시료의 54.5%로 나타났다. 모든 시료가 수은의 잔류허용기준치를 초과한 품목은 노봉방, 누고, 맹충, 반묘, 사퇴, 수질, 오공, 오령지, 전갈, 합개로써 10개 품목이었으며, 백강잠, 야명사, 용골, 제조, 지룽, 해마, 해삼의 7개 품목에서는 시료의 절반 이상에서 잔류허용기준치를 초과하는 수은이 검출되었다. 반면, 별갑, 오배자, 자충 3개 품목은 모든 시료에서 잔류허용기준치를 초과하지 않았다. 농도 분포도를 살펴보면(Fig. 1) 가장 큰 농도 분포도를 나타내는 시료는 합개로, 기기 측정 범위를 초과한 시료를 제외한 농도 범위는 $0.48\sim 8.08 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었고, 그 다음으로 넓은 농도분포도를 나타낸 시료는 전갈로 그 범위는 $0.32\sim 77.11 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었으며 그 차이는 76.79 mg kg^{-1} 이었다. 또한 오공의 농도 차이는 5.72 mg kg^{-1} , 해삼은 3.61 mg kg^{-1} ,

녹각은 3.50 mg kg^{-1} , 백강잠은 3.49 mg kg^{-1} 의 차이를 나타내었다. 이와 같이 수은은 다른 중금속보다 잔류허용기준치를 초과한 시료가 많았고 농도 범위도 넓은 것으로 나타나 원인 규명을 위한 다양한 연구가 수행되어야 하는 것으로 나타났다.

동물성 생약에서 검출된 납, 카드뮴, 비소, 수은 농도의 평균값으로 네 개의 중금속의 비율을 Fig. 2에 나타내었다. 납이 가장 많은 비율로 검출된 품목은 귀관, 노봉방, 녹각교, 녹용, 별갑, 사퇴, 사향, 상표초, 석룡자, 선퇴, 섬소, 수질, 어교, 영양각, 오령지, 오배자, 용골, 우담, 자충, 잠사, 제조, 지룽으로 22개 품목이었으며 전체품목의 56.4%에 해당한다. 이 중 귀관, 노봉방, 녹각교, 녹용, 별갑, 사퇴, 사향, 상표초, 석룡자, 섬소, 수질, 어교, 영양각, 오령지, 용골, 우담, 자충, 잠사, 제조, 지룽은 납의 오염도가 절반 이상을 차지하여 납의 오염이 다른 중금속에 비해 심각함을 알 수 있었다. 카드뮴이 가장 많은 비율로 검출된 생약은 야명사이었으며, 비소가 가장 많은 비율로 검출된 생약은 동충하초, 백강잠, 해마, 해표초로 4개 품목이었다. 수은이 가장 많은 비율로 검출된 생약은 계내금, 녹각, 누고, 맹충, 모려, 반묘, 석결명, 오공, 오배자, 전갈, 합개, 해삼으로 12개 품목이며 30.77%를 차지하였고, 그 중 7품목은 수은의 비율이 50%를 초과하는 것으로 나타났다. 전체 동물성 생약 38 품목 중 납, 카드뮴, 비소, 수은 모두가 잔류허용기준치 이하로 검출된 품목은 오배자와 별갑 2개뿐이었다.

4. 결 론

동물성 생약 38 품목 325개의 시료에서 납, 카드뮴, 비소, 수은의 함량을 조사하였다. 본 연구에서의 유효성 검증 결과는 평균 회수율의 경우 납 86.6%, 카드뮴 82.6%, 비소 87.3%, 정확도는 납 93.2%, 카드뮴 107.8%, 비소 102.7%, 그리고 재현성은 납 7.8%, 카드뮴 7.4%, 비소 8.3%이었다. 식품의약품안전청에서 제시한 잔류허용기준치는 각각 납 5.00 mg kg^{-1} , 카드뮴 0.30 mg kg^{-1} , 비소 3.00 mg kg^{-1} , 수은 0.20 mg kg^{-1} 으로, 납의 잔류허용기준치를 초과한 동물성 생약은 사퇴, 사향, 섬소, 오령지, 용골, 우담, 자충, 지룽으로써 8개 품목이었으며, 카드뮴은 누고, 맹충, 석룡자, 섬소, 야명사, 오공, 오령지, 우담, 자충, 전갈, 지룽으로 11개 품목, 비소는 용골, 지룽, 해표초로 3개 품목, 수은은 별갑, 오배자, 자충을 제외한 35개 품목이었다. 전체 동물성 생약 38품목 중 납, 카드뮴, 비소, 수은

모두가 잔류허용기준치 이하로 검출된 품목은 별갑과 오배자 2개 품목이었다. 또한 네 가지 중금속 중 동물성 생약의 주요 오염원은 납으로 38 품목 중 22개 품목의 동물성 생약 시료에서 납의 오염이 가장 큰 비중을 차지하였다. 한편, 수은의 경우에는 다른 중금속보다 잔류허용기준치를 초과한 시료가 54.5%로 나타났다. 이처럼 전반적인 동물성 생약에서의 납과 수은에 대한 오염 실태가 비교적 심각한 것으로 나타났기 때문에 이에 관한 지속적인 실태조사가 진행되어야 하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 한국환경과학회지, **13**(12), 117-1122(2004).
2. 유경수, 김영재, 한덕룡, 현대생약학, 동명사, 189 (1972).
3. 박해모, 최경호, 정진용, 이선동, “한약재 복용으로 인한 금속 섭취량 추정 및 위해성 평가 연구”, 한국환경보건학회지, **32**(2), 186-191(2006).
4. 식품의약품안전청, 생약의 개별 중금속 기준제정 연구 I (2002).
5. E. J. Massaro, *Handbook of Human Toxicology*, Boca Raton Press, New York, pp. 149-188(1990).
6. S. J. Rhee, S. O. Kim and W. K. Choe, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **21**, 601-607(1992).
7. S. Y. Jung, S. J. Rhee and J. A. Yang, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 575-580(1990).
8. M. B. Rabinowits and G. W. Weatherill, *Science*, **182**, 275(1973).
9. M. Nordberg, *Inviron. Health Persp.*, **54**, 13-20(1984).
10. 승정자, 극미량 원소의 영양, (주)민음사, 225(1984).
11. 승정자, 극미량 원소의 영양, (주)민음사, 321-322 (1984).
12. 국립환경연구원, 내분비계 장애물질의 이해와 대응 (1995).
13. WHO: Cadmium (Environmental Health Criteria 134), WHO, 131-195(1992).
14. Conor Reilly: Metal contamination of food, Applied science publisher LTD. (London), 119-122(1980).
15. 승정자, 극미량 원소의 영양, (주)민음사, 310(1984).
16. Encyclopaedia of Food Science Food Technology and Nutrition. Academic press., **1**, 262-264(1993).
17. 강미라, 이익희, 전형, 김응성, 이상천, *Analytical Science & Technology*, **14**(4), 316-321(2001).