creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

수입산 식물성 생약제 원료의 중금속 함량 및 안전성 평가

2023 년 2 월

부 경 대 학 교 글 로 벌 수 산 대 학 원

식 품 산 업 공 학 과

안 효 진

공 학 석 사 학 위 논 문

수입산 식물성 생약제 원료의 중금속 함량 및 안전성 평가

지도교수 심 길 보

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2023 년 2 월

부 경 대 학 교 글 로 벌 수 산 대 학 원

식 품 산 업 공 학 과

안 효 진

안효진의 공학석사 학위논문을 인준함.

2023 년 2 월 17 일

위 원 장 이학박사 이 양 봉 (인)

위 원 약학박사 김 영 목 (인)

위 원 공학박사 심 길 보 (인)

목 차

List of Tables ..... **iii**

List of Figures ..... **iv**

Abstract ..... **v**

Ⅰ. 서 론 1

Ⅱ. 재료 및 방법 7

1. 실험 재료 7

2. 표준품 및 시약 10

3. 표준 용액 제조 10

4. 중금속 분석방법 10

4.1. 납, 카드뮴, 비소 분석을 위한 전처리 및 분석기기 10

4.2. 수은 분석을 위한 전처리 및 분석기기 11

Ⅲ. 결과 및 고찰 15

1. 분석법 검증 15

1.1. 직선성 15

1.2. 검출한계 및 정량한계 16

1.3. 회수율 21

2. 중금속 함량 분석 23

2.1 약용 부위별 중금속 함량 25

2.2 생약의 원산지별 중금속 함량 32

2.3 수입 생약의 안전성 평가 35

Ⅳ. 요약 39

Ⅴ. 참고문헌 41

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

List of Tables

Table 1. Classification of herbal medicines used samples 9

Table 2. ICP/MS Conditions for heavy metal analysis 13

Table 3. DMA-80 Conditions for heavy metal analysis 14

Table 4. Linearity data of heavy metal from standard 17

Table 5. The limit of detection (LOD) and limit quantification (LOQ) values of each heavy metal for standard 20

Table 6. Recovery of heavy metal (μg/L) in spiking samples 22

Table 7. The heavy metal acceptable concentration (mg/kg) in HMFD 24

Table 8. Heavy metal contents (mg/kg) in herbal medicines classified by parts used 28

Table 9. Heavy metal contents (mg/kg) in herbal medicines classified by parts used 31

Table 10. Heavy metal contents (mg/kg) according to origin 33

Table 11. Violation of heavy metal standards by year 36

Table 12. Contents of heavy metal in herbal medicines circulating in Busan from 2019 to 2021 38

List of Figures

Fig. 1. Origin classification of herbal medicines.....8

Fig. 2. Calibration curves for determination of lead 18

Fig. 3. Calibration curves for determination of cadmium. 18

Fig. 4. Calibration curves for determination of arsenic.....19

Fig. 5. Calibration curves for determination of mercury.....19

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Heavy Metals Content and Risk Assessment in Imported Herbal Medicine used for Food and Drug

Hyo Jin An

Department of Food Industrial Engineering

Graduate School of Global Fisheries

Pukyong National University

Abstract

Interest and demand for herbal medicines with a wide range or uses due to various pharmacological actions are increasing. However, as domestic production decreases due to the aging of rural areas, it is dependent on

imports, and imported herbal medicines may cause heavy metal contamination problems depending on the medicinal part and the place of production.

As the need to evaluate the safety of heavy metals in such illegally distributed herbal medicines is emphasized, this study evaluated the heavy metal content and safety of imported herbal herbal medicines.

Lead, cadmium, and arsenic were analyzed in order to conduct heavy metal analysis on 935 cases of 29 herbal medicines imported and distributed in Busan for three years from 2019. The microwave digestion method was used to determine the concentrations of lead, cadmium, and arsenic in samples by using ICP-MS (NexlON 350, Perkin Elmer, USA).

In addition, the mercury content was detected by using a mercury analyzer (IT/DMA-80, Milestone, USA).

Lead, cadmium, arsenic, and mercury were detected below the standard values, and the content of lead and cadmium was higher in the above-ground part than in the underground part, but in the case of arsenic, the underground part was higher than the above-ground part.

When heavy metal content was compared by country of origin, lead and cadmium were detected the highest in Vietnam, and arsenic was highest in Russia. In the case of mercury, there were no significant differences by

country. Higher levels of lead, cadmium and arsenic were detected in China and Vietnam, which are among the top importing countries of herbal medicines, compared to other countries.

When heavy metal content was compared by year, no heavy metal exceeded the standard, but the number of cases with lead content of 4 mg/kg or more occurred once every year for 3 years, and the number of cases higher than the average cadmium limit of 0.3 mg/kg was in 2019 33 Case, 26 cases in 2020, 22 cases in 2021.

As a result of analyzing the heavy metal content and evaluating the risk of imported botanical herbal medicine raw materials, there were no samples exceeding the standard for heavy metal content, and almost all samples were analyzed to be safe. However, *Glycyrrhizae Radix*, *Angelicae Gigantis Radix*, *Cinnamomi Cortex*, and *Ulmi Cortex*, where relatively high levels of heavy metals were detected in lead, cadmium, and arsenic, showed higher detection values than other samples, and in Vietnam and China, which are high-income countries, higher levels than the overall average by country.

Therefore, continuous monitoring of herbal medicine products, particularly concerning heavy metals, should be adopted to ensure human safety and security.

Ⅰ. 서 론

현대사회는 웰빙 문화의 확산으로 건강에 대한 관심이 높아지고 있으며 의료 기술의 발달과 더불어 우리 사회는 경제적으로 윤택해지고 있다. 약용작물 및 건강식품에 대한 관심도 꾸준히 증가하고 있으며 건강하게 살고자하는 욕구는 건강에 대한 관심의 증가로 이어졌다. 이는 다양한 약리작용으로 이용범위가 넓은 생약 및 약용작물에 대한 관심과 수요를 증가시키고 있다(Lee et al., 2000).

과거에는 약용작물이 항암, 항염, 대사증후군 질환 예방 및 치료제 등 질병 예방 및 치료의 목적으로 주로 이용되었다고 한다면 최근에는 약초를 이용한 초콜릿, 과립형 차, 전통주 등 건강 예방 및 체력회복을 위한 식품으로도 널리 활용되고 있다(Kim et al., 2013). 또한 약용작물은 화장품소재, 천연색소 등과 같은 산업소재 분야에도 활용되면서 약용작물 관련 시장 규모는 나날이 증가하고 있다(Li et al., 2012).

그러나 농촌의 노령화로 인한 노동력 부족은 약용작물 재배농가의 생산비를 증대시켜 생산성은 떨어지고 농가소득은 줄어들고 있다. 농촌진흥청 자료에 따르면 약용작물 재배면적이 매년 감소하고 있다(Rural Development Administration 2019; Lee et al., 2020).

특히 약용작물 수입개방에 따른 값싼 중국산 약용작물의 수입량 증가는 국내 재배농가의 소득을 더욱 악화시킴으로써 재배면적의 감소를 촉진하고 있다. 수입자유화 이후 약용작물의 국내 소비량 중 절반 이상을 수입하고 있다.

식물성 수입약재 중 가장 많이 수입하는 작물은 감초, 복령으로서 2011 년의 경우 7,007 천 달러를 수입하였고 반하, 백출, 지황, 황련 등도 많이 수입이 되는데 이들 품목은 국내 재배가 충분히 가능한 작물임에도 불구하고 많은 비중의 수입 상위품목을 차지하고 있다. 약용작물 수입은 중국이 50% 이상을 차지하고 있으며 그 밖에 러시아, 뉴질랜드, 카자흐스탄, 우간다, 베트남 순으로 수입비중이 높다(Kim et al., 2017).

이와 같이 국내 약용작물 산업이 급속도로 발전하면서 최근 이들 약용작물의 안전성에 대한 우려가 대두되고 있다. 특히 질병이나 암을 유발할 수 있는 중금속 및 비소와 같은 금속물질이 산업단지나 폐광산 등의 인접한 주변 농경지 토양으로 축적되어 재배된 작물에 중금속 및 비소와 같은 금속물질이 다량 축적되어 인체 위해성을 증가시킬 수 있다(Jung et al., 2005). 이에 환경부는 전국의 토양오염 현황을 파악하기 위하여 1987 년에 250 개 지역에 대해 카드뮴 등 9 개 항목의 토양오염도 조사를 시작하였으며 매년 카드뮴을 비롯한 중금속 8 개 항목에 대해 매년 토양오염도를 측정하고 있으며 2020 년도에는 산업단지 및 공장지역, 공장폐수 유입 지역 등 16 개의

오염우려지역을 선정하여 2,619 개 지역에 대한 토양오염실태조사를 실시하였다. 측정결과 전국 2,619 개 지역 중 39 개 지점(1.5%)에서 토양오염우려기준을 초과하였으며 산업단지 및 공장지역(10 개소, 25.6%) 교통관련시설지역(8 개소, 2.5%), 폐기물처리 및 재활용관련지역(6 개소, 15.4%)순으로 나타났다. 조사항목별 평균오염도를 살펴보면, 불소가 우려기준의 55.0% 수준으로 가장 높게 나타났으며, 카드뮴 등 금속류는 우려기준의 0.8(수은)~30.5(아연)% 범위로 검출되었다(White Paper of Environment, 2021, 환경백서). 광산지역은 크게 석탄광산과 금속광산, 비금속광산으로 구분되며 토양오염을 유발하는 광산은 폐금속광산과 폐석면광산, 폐석탄광산이 대표적이며 환경부의 2020 년까지 1,956 개 폐금속광산 토양오염 실태조사 결과 1,172 개소 폐금속광산 및 주변 토양에서 비소, 카드뮴 등의 중금속이 토양오염우려/대책기준을 초과하여 정밀조사가 필요한 것으로 나타났으며, 미조사 광산의 수는 약 272 개이다(Ministry of Environment, 2020, 토양측정망 및 토양오염 실태조사 결과).

중금속의 특성상 토양 내에서 용해 및 이동성이 적기 때문에 일단 토양에 유입되면 인위적으로 제거하지 않는 한 거의 반영구적으로 잔류하게 되며 그 오염원의 분포가 넓기 때문에 토양의 중금속 오염에 따라 2 차적인 위해성이 크게 우려된다. 그러므로 오염된 농경지에서 재배된 농작물에서 대한 지속적인 관리가 필요하다.

약용작물 수입의 50% 이상을 차지하고 있는 중국의 경우 최대 경공업 지역인 주강 광둥성 남부의 삼각주 지역 대기퇴적물을 조사한 결과 도시 및 산업 개발이 집중된 북미 및 유럽에서 보고된 데이터에 비해 구리, 크롬, 납, 아연의 평균 연간 대기 퇴적량이 높고(Wong et al., 2003; Xu et al., 2014) 중국 광산지역인 남서부의 광시좡족 자치구의 경우에도 광산 채굴작업으로 인해 더 높은 카드뮴, 구리, 납, 아연, 수은의 오염을 나타냈다(Huang et al., 2013). 이처럼 중국은 중금속 오염 및 관련 위험이 북서부지역보다 남동부 지역에 심각한 수준으로 보고 되고 있으며 중금속 오염 및 관련 위험성은 농업 지역보다 공업지역이, 공업지역보다는 광산지역이 우선 관리되고 있다. 2014 년 중국 환경보호부와 토지 자원부의 토양 오염 조사에 관한 국가 공표(MEP, 2014)에 따르면 일부 지역에서 토양이 심하게 오염되었으며 경작지 토양의 품질이 특히 우려된다고 발표했다. 중국 토양의 전체 기준 최고 중국 토양에 대한 2 등급 환경 품질 기준(GB15618-1995) 비율은 16.1%였다. 특히 무기 오염물질의 기준 초과율이 납 1.5%, 카드뮴 7%, 비소 2.7% 및 수은 1.6%였다.

그 밖에도 베트남의 홍강 삼각주 지역은 오랜 기간 토양을 비옥하게 유지하기 위해서 유기계량제 또는 비료를 사용하였으며 이로 인해 하천 퇴적물에 의한 농경지 표면에 영향을 끼쳐 토양오염의 가능성이 생길 수 있다는 연구도 있다(Tra et al., 1999).

한약재의 안전성에 문제를 일으키는 납, 카드뮴, 비소 및 수은 등은 생물에서 필요성이 밝혀져 있지 않고 유해할 뿐이며 자체 독성뿐 아니라 축적성도 있어 미량일지라도 장기간 섭취하는 경우 체내에 축적되는 문제가 있다.

이처럼 중금속은 체내에서 분해되기 어렵고 배출이 쉽지 않아 생물체에 축적되면 먹이연쇄를 따라 농축되므로 먹이사슬의 최종소비자인 사람에게 치명적일 수 있다. 특히 수은, 납, 카드뮴, 비소는 식품 중에서 공통적으로 볼 수 있는 독성물질로 생체조직과 강한 결합을 하여 생체 내에 축적되어 천천히 제거되는 유해물질이며 독성에 의한 중금속 중독사례가 매우 치명적이므로 수입되는 약용작물의 중금속 노출 위험성에 대한 지속적인 조사가 필요하다(Yim et al., 1999).

식약공용 한약재는 식품 용도로 쓰일 때에는 식품위생법규에 따라 관리되고 의약품 용도로 쓰일 때에는 약사법규에 따라 관리되고 있는 등 각각 다른 법체계가 적용되고 있다(Kim et al., 2017). 식약공용 농·임산물이 한약재로 사용될 경우 매 수입 시마다 규격검사와 유해물질검사를 받아야 하며 검사에서 한 품목에서라도 부적합으로 판정되면 한약재로 통관되지 못하지만 식약공용 품목이 식품원료로 사용될 경우 유통관리대상 식품에서 제외하는 등 한약재에 비해 덜 엄격하게 관리 되고 있는 실정이다(Kweon et al., 2012).

특히 식품용으로 수입되어 당초 수입한 목적으로 사용되지 아니하거나 의약품용 한약재로 용도 전환되어 유통되고 있는 농·임산물의 철저한 안전관리가 필요하다. 또한 한약 처방명 및 유사명칭을 사용하는 식약공용 한약재를 이용하여 제조, 가공된 식품의 범람으로 국민건강을 위협할 수 있다(Kim et al., 2015). 식약공용 한약재의 경우 일반 소비자들이 생산자로부터 직접 구입하거나 시장, 대형마트, 식품판매업소 등에서 자유롭게 구입하여 사용할 수 있고 그로 인해 유해물질 사각지대가 발생할 수 있음으로 식약공용 한약재와 의약품용 한약재의 검사체계와 규격체계를 일치시키려는 노력이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 부산으로 수입 유통되고 있는 식약공용 한약재로 유통되고 있는 생약에 대하여 납, 카드뮴, 비소 및 수은의 유해물질을 분석하고 위해도를 평가하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 실험 재료

2019년 1월부터 2021년 12월까지 3년동안 부산을 통해 수입 유통되고 있는 생약 29품목 935건에 대하여 납, 카드뮴, 비소 및 수은의 유해물질을 분석하고 위해도를 평가하였다. 시험 재료를 수입되는 나라별로 분류하면 12개국이었다(Fig. 1).

시험 재료를 부위별로 지상부는 풀잎, 꽃, 껍질줄기, 씨, 열매 및 줄기이며 지하부는 뿌리, 뿌리줄기로 분류했다. 풀잎 1품목 16건, 꽃 2품목 66건, 씨 5품목 143건, 열매 6품목 144건, 줄기 2품목 128건이었다. 뿌리 9품목 332건, 뿌리줄기 3품목 85건이였다(Table 1).

수거한 시료는 균질기(NFM-3561SN, Korea)로 고운 가루 형태가 될 때까지 균질화 한 후 50 mL conical tube에 균질화한 시료를 각각 소분하여 밀봉보관하고 이를 분석에 사용하였다.

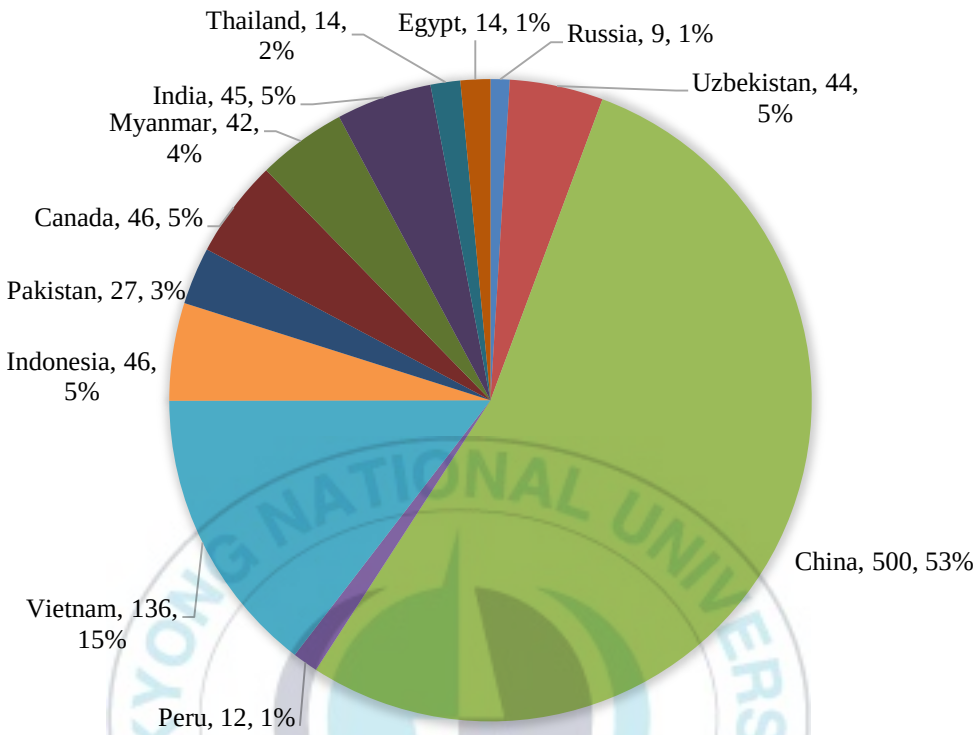

Fig. 1. Origin classification of herbal medicines

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 1. Classification of herbal medicines used samples.

Parts used	Sample number	Latin name
Above ground parts		
Herba	16	*Leonuri Herba*
Flos	57	*Lonicerae Flos, Syzygii Flos*
Semen	143	*Cannabis Semen, Zizyphi Semen, Nelumbinis Semen, Myristicae Semen, Trigonellae Semen*
Fructus	144	*Amomi Fructus, Citri Unshius Pericarpium, Crataegi Fructus, Illicii Veri Fructus, Longanae Arillus, Foeniculi Fructus.*
Cortex	128	*Cinnamomi Cortex, Ulmi Cortex*
Underground parts		
Radix	362	*Glycyrrhizae Radix, Angelicae Gigantis Radix, Platycodonis Radix, Achyranthis Radix, Paeoniae Radix, Rehmanniae Radix, Puerariae Radix, Phlomidis Radix, Astragali Radix, Poria Sclerotium*
Rhizoma	85	*Atractylodis Rhizoma Alba, Zingiberis Rhizoma, Cnidii Rhizoma*

2. 표준품 및 시약

납, 카드뮴, 비소의 표준품은 ICP/MS용을 사용하였으며 납 CGPB1(10 μg /mL, Inorganic Ventures, USA), 카드뮴 MSCD(10 μg/mL, Inorganic Ventures, USA), 비소 CGAS1(10 μg/mL, Inoranic Ventures, USA), 수은 MSHGN(10 μg/mL, Inorganic Ventures, USA)을 사용하였다. L-Cystein은 (L-Cystein hydrochloride Monohydrate, Fluka, USA), HNO_3은 (Ecoresearch, 65%, Korea)을 사용하였다. 표준용액 및 실험에 사용된 증류수는 초순수 제조장치(Merck, FR/Milli-Q Direct 16)로 제조한 18.2Ω 이상의 것을 사용하였다.

3. 표준 용액 제조

납, 카드뮴 비소의 표준용액은 Inorganic Ventures 사 표준품을 0.1% HNO_3 에 희석하여 혼합조제하였으며 납은 0.5, 2.5, 5, 10, 20 μg/L 으로 카드뮴은 0.1, 0.5, 1, 2, 4 μg/L 으로 비소는 0.5, 2.5, 4, 1, 20 μg/L 으로 조제하였으며 수은의 표준용액은 Inorganic Ventures 사 표준품을 0.001% L-Cystein 용액으로 희석하여 1, 2, 5, 10, 20 μg/L 으로 조제하였다.

4. 중금속 분석방법

4.1. 납, 카드뮴, 비소 분석을 위한 전처리 및 분석기기

분석방법은 대한민국약전 일반 시험법 30. 생약시험법 중 나. 중금속 시험법의

납, 카드뮴, 비소 시험법에 따라 마이크로웨이브법에 따라 실험하였고 균질된 시료를 저울(CH/MS105DU, Mettler Toledo, Greigensee, Switzerland)에 약 0.5 g을 0.1 mg까지 정밀하게 칭량하여 마이크로웨이브용 vessel에 넣고 65% HNO_3 12 mL을 가한 후 hood에서 12시간 이상 방치하여 예비 분해를 하였다. 그 후 Microwave Digestion System(Milestone, IT/Ultrawave, Italy)을 사용하여 완전 분해하였다. 마이크로웨이브 기기 조건은 1500W power에서 20분간 220℃까지 상승시킨 후 10분간 온도를 유지하여 분해하였다. 분해가 끝난 다음 방냉, 탈기하여 질산을 휘발한 후 분해액을 용량플라스크에 넣고 증류수를 가하여 50 mL를 정용하고 여과지로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 분석을 위해 ICP/MS(NexlON 350, Perkin Elmer, Waltham, USA)을 사용하여 측정하였으며 기기분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

4.2. 수은 분석을 위한 전처리 및 분석기기

분석방법은 대한민국약전 일반 시험법 30. 생약시험법 중 나. 중금속 시험법의 수은 시험법에 따라 균질화한 시료를 저울(Entris 1241-1S)에 0.05 g을 0.1 mg까지 정밀하게 칭량하여 수은자동분석기(IT/DMA-80, Milestone, USA)를 사용하여 시료를 고온으로 가열분해하여 기화시킨 후 다공성 물질의 표면에 금을 코팅한 수은 포집제에 유리된 수은 증기를 파장 253.7nm에서 원자흡광도를 측정하여 시료의 수은 농도를 구하는 가열기화 금아말감법으로 분석하였고 분석

조건은 Table 3에 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 2. ICP/MS Conditions for heavy metal analysis.

Parameter	Conditions
Instrument	ICP/MS NexlON 350 USA
Nebulizer	Meinhard type
Neb. gas flow	Ar 0.92 L/min
Aux. gas flow	Ar 1.40 L/min
Plasma gas flow	Ar 18.0 L/min
Lens voltage	4.5 V
RF Power	1500 W
Cell gas A	NH3 0.3 L/min
Mass(a3u)	Pb: 208, As: 75, Cd: 111

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 3. DMA-80 Conditions for heavy metal analysis.

Parameter	Conditions
Instrument	Milestone (IT/DMA-80)
Drying Temp.	200℃
Drying Time	60 s
Decomp. Temp.	650℃
Decomp. Time	180 s
Purge Time	60 s
Amalgame Time	12 s
Recording Time	30 s

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석법 검증

시험법의 유효성 검증(Method Validation)을 위해 CODEX 시험법 가이드라인에 준하여 3 개의 유효성 수행인자(Validation Parameter)를 선정하고, 유효성 검증 실험을 실시하였다. 유효성 수행 인자로는 직선성(Linearity), 검출한계(Limit of Detection)&정량한계(Limit of Quantification), 정확도(Accuracy)를 선정하였다.

1.1. 직선성

직선성은 실험방법이 일정 범위에 있는 검체 중 분석 대상물질의 농도에 대하여 직선적인 측정값을 얻어 내는 것을 말한다. 본 연구에서는 납, 카드뮴, 비소 및 수은을 분석하기 전에 검량선 작성을 위해 표준혼합용액을 제조하였다. 납, 카드뮴 및 비소는 표준용액 3 가지를 혼합하여 납은 0.5, 2.5, 5, 10, 20 μg/L 농도에서 카드뮴은 0.1, 0.5, 1, 2, 4 μg/L 농도에서 비소는 0.5, 2.5, 4, 10, 20 μg/L 농도에서 총 3 회 검량선 진행하였으며 수은은 표준용액을 1, 2, 5, 10, 20 μg/L 의 농도에서 진행하였다. 각각 총 3 회 검량선을 작성하였다(Table 4).

납, 카드뮴 및 비소로 혼합된 표준용액의 검량선 상관계수값(R^2)은 납 0.9998 이상, 카드뮴 0.9998 이상, 비소 0.9967 이상이었으며(Fig. 2-4) 수은

표준용액의 검량선 상관계수값(R^2)은 0.9906 이상으로 본 연구를 위한 적합한 시험법임을 확인하였다(Fig. 5).

1.2. 검출한계 및 정량한계

검출한계(Limit of Detection, LOD)란 검체 중에 존재하는 분석 대상물질의 검출 가능한 최소량 또는 최소농도를 말하며, 정량한계(Limit of Quantitation/Quantification, LOQ)란 적절한 정밀도와 정확도를 가진 정량값으로 표현할 수 있는 검체 중 분석대상물질의 최소량 또는 최소농도를 말한다. LOD, LOQ 를 측정하기 위해 납, 카드뮴, 비소가 검출되지 않는 시료 7 개에 표준혼합용액을 소량 첨가 후 분석하였다. 수은의 경우 인증표준물질(BCR 277R, USA)을 이용하여 검출한계와 정량한계를 구하였다.

그 측정 결과로 검량선 기울기 표준편차(σ)와 검량선의 기울기(S)를 사용하여 검출한계 (3 × σ)/S 와 정량한계 (10 × σ)/S 를 식에 대입하여 결과값을 산출하였다.

납, 카드뮴, 비소 및 수은의 검출한계는 각각 0.01 μg/L, 0.03 μg/L, 0.02 μg/L, 0.01 μg/L 이었다. 납, 카드뮴, 비소 및 수은의 정량한계는 각각 0.04 μg/L, 0.09 μg/L, 0.06 μg/L, 0.05 μg/L 였다(Table 5).

Table 4. Linearity data of heavy metal from standard.

Compound name	Linearity	r^2
Pb	y = 43,989x +821.75	0.9999
	y = 36,595x + 151.05	0.9999
	y = 35,404x + 2079.6	0.9998
Cd	y = 8,182.3x + 6.8645	0.9999
	y = 7,197.9x – 50.789	0.9999
	y = 6,978.9x -100.98	0.9998
As	y = 5,554.1x + 1138.2	0.9975
	y = 4,387.6x + 1295.1	0.9967
	y = 4,278.6x + 923.39	0.9983
Hg	y = 0.0377x + 0.0238	0.9918
	y = 0.0344x + 0.0264	0.9901
	y = 0.0354x + 0.0392	0.9906

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

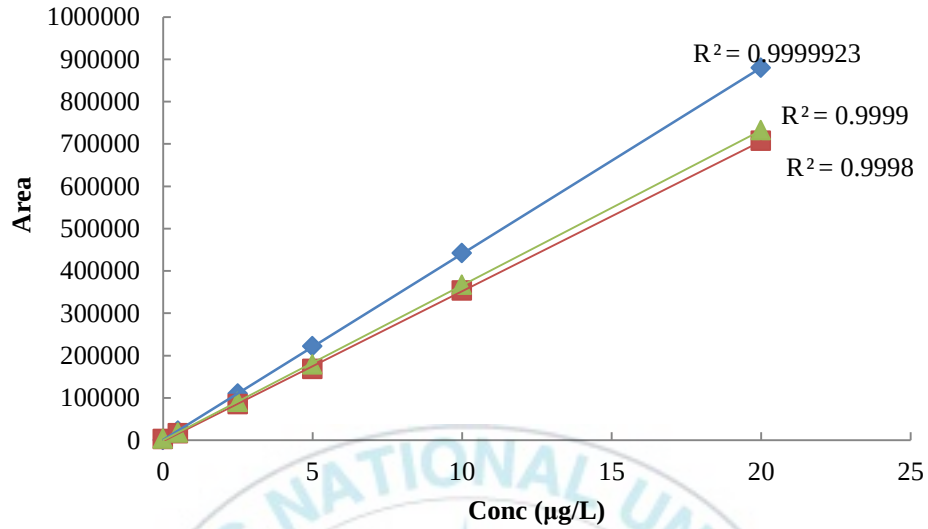

Fig. 2. Calibration curves for determination of lead.

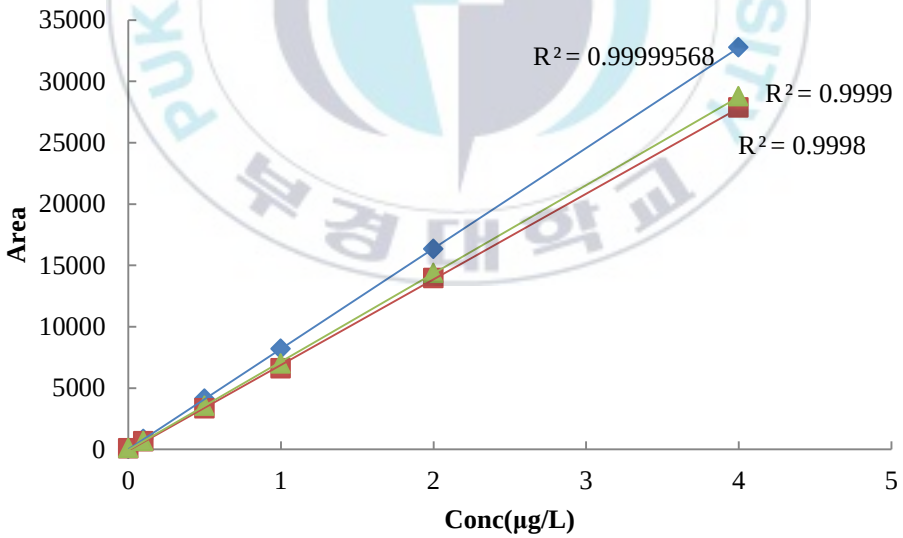

Fig. 3. Calibration curves for determination of cadmium.

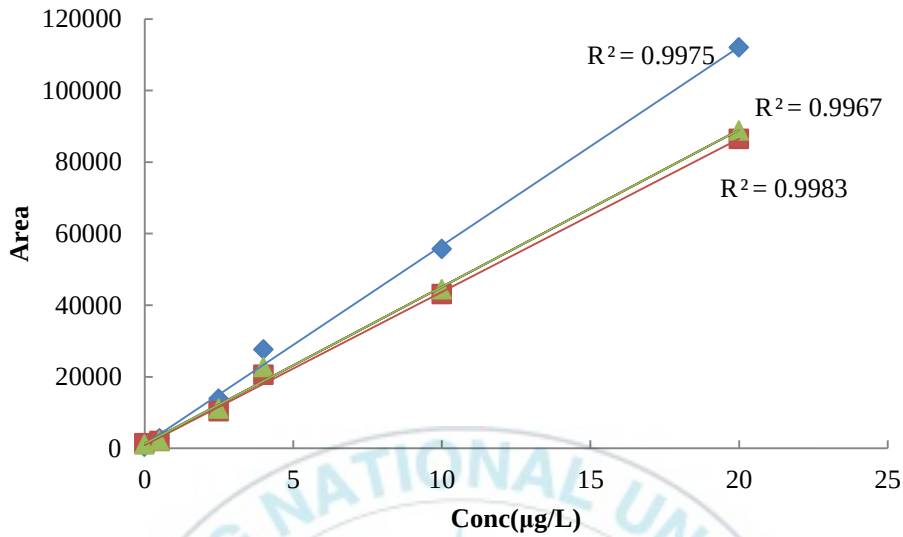

Fig. 4. Calibration curves for determination of arsenic.

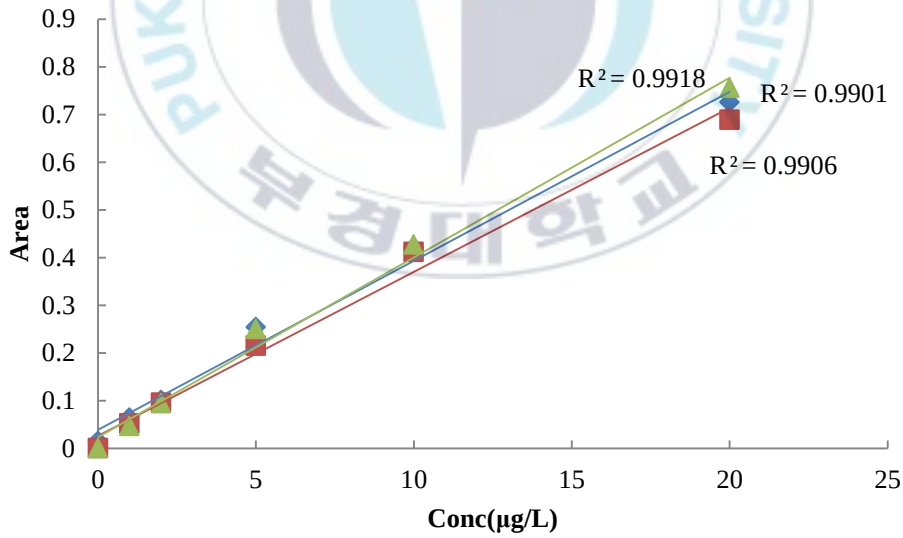

Fig. 5. Calibration curves for determination of mercury.

Table 5. The limit of detection (LOD) and limit quantification (LOQ) values of each heavy metal for standard.

Compound name	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
Pb	0.01	0.04
Cd	0.03	0.09
As	0.02	0.06
Hg	0.01	0.05

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

1.3. 회수율

회수율을 시험하기 위해 AOAC 시험법 가이드라인을 참고하여 유효성을 검증하였다(AOAC, 2002). 회수율 시험은 매질을 대표하여 납, 카드뮴 및 비소가 검출되지 않는 육두구(씨), 감초(뿌리)에 각각 납 0.5 μg/L, 카드뮴 0.1 μg/L, 비소 0.5 μg/L 표준혼합용액 1 과 납 2.5 μg/L, 카드뮴 0.5 μg/L, 비소 2.5 μg/L 표준혼합용액 2 를 각각 첨가하였으며 수은은 각각 0.05, 0.1 μg/L 의 표준용액을 각각 첨가하여 동일한 조건으로 7 회 반복 시험하여 회수율을 구하였다. 회수율은 납 93~96%, 카드뮴 85~110%, 비소 91~96%, 수은 81~91%로 이는 AOAC 에서 제시하는 기준 규격인 80~120%범위 안에서 만족하는 결과로 유효성을 검증할 수 있었다(Table 6).

Table 6. Recovery of heavy metal (μg/L) in spiking samples.

Sample	Pb		Cd		As		Hg	
(n=2)	0.5	2.5	0.1	0.5	0.5	2.5	0.05	0.1
Myristicae Semen	93.43±2.72[1)]	96.33±1.13	106.11±3.66	110.11±1.00	91.74±1.25	93.64±3.11	87.01±3.88	81.59±4.12
Glycyrrhizae Radix	95.21±1.68	93.98±0.42	87.37±0.56	85.42±0.95	95.46±0.98	96.86±0.75	91.49±2.46	82.26±3.76

1) Average recovery (%) ± standard deviation (n =7)

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2. 중금속 함량 분석

2019 년 1 월부터 2021 년 12 월까지 3 년동안 부산을 통해 수입되어 유통되고 있는 생약 29 품목 935 건에 대하여 납, 카드뮴, 비소, 수은의 함량을 비교 분석하였다.

식약공용 한약재의 중금속 함량 허용기준은 생약 등의 잔류 오염물질 기준(KFDA, 2011)을 적용하고 있으며 이 기준은 Table 7 과 같다. 식품공전의 총칙 2. 기준 및 규격의 적용 5)에 의하면 규격치(규정된 값)과 실험치(시험에서 얻은 값)를 비교하여 적부판정을 할 때에 실험치는 규격치보다 한자리 수까지 더 구하여 더 구한 한자리 수를 반올림해서 규격치와 비교 판정한다고 명시되어 있다(MFDS, 2019). 식품공전의 총칙과 대한민국약전 일반시험법의 통칙(KP, 2019) 등을 고려하여 실험치를 나타내었고 적부판정을 하였다.

Table 7. The heavy metal acceptable concentration (mg/kg) in HMFD.

Parameter	Acceptable concentration
Pb	5
Cd	0.3(0.7[1)])
As	3
Hg	0.2

1) *Achyranthis Radix, Atractylodis Rhizoma Alba, Cinnamomi Cortex*

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2.1 약용 부위별 중금속 함량

품목별 중금속 함량은 Table 8, 약용부위별 중금속 함량은 Table 9 와 같다. 납의 기준은 5 mg/kg 이하로 모두 기준치 이내로 나타났다. 납의 함량은 ND-4.8700 mg/kg 의 범위에서 검출되었다. 납의 가장 높은 함량을 나타낸 품목은 유백피(4.8700 mg/kg)였고 4 mg/kg 이상 검출된 품목은 육계, 한속단 순이었다. 납의 검출량 평균이 상위 10 위안에 나타난 품목을 살펴보면 금은화(1.4997 mg/kg), 한속단(1.2618 mg/kg), 유백피(1.2568 mg/kg), 육계(0.9569 mg/kg), 익모초(0.6938 mg/kg), 갈근 (0.6750 mg/kg), 우슬(0.6091 mg/kg), 사인(0.4212 mg/kg), 지황(0.4195 mg/kg) 및 산사(0.4140 mg/kg) 순으로 높게 검출되었다. 부위별 납 평균 함량은 줄기껍질(1.1069 mg/kg), 꽃(0.7853 mg/kg), 잎(0.6938 mg/kg), 뿌리(0.4232 mg/kg), 뿌리줄기(0.2598 mg/kg), 열매(0.1686 mg/kg) 및 씨(0.1049 mg/kg) 순이었다. 이는 꽃에서 납 오염이 우려된다는 보고(Zhu et al., 2013)와 유사한 결과를 보였다. 줄기껍질, 꽃 및 잎 부위는 지상부에 해당하는 부위로 지하부의 뿌리, 뿌리줄기 부위보다 납의 함량이 높았는데 이는 한약재의 납 함량이 지상부가 지하부보다 더 높았다는 논문과 유사한 결과를 보였다(Kim et al,. 2009). 농산물 중 납의 최대기준은 0.3 mg/kg 이며 935 건 시료 중 264 건의 시료가 기준을 초과하는 것으로 나타났지만 식품공전(MFDS, 2018)과 국제식품첨가물위원회(JECFA, 2019)의 농산물의

오염물질에 대한 기준은 건조된 제품이 아닌 생물을 기준으로 하고 있으므로 수분함량을 고려하면 납의 함량은 높지 않은 것으로 생각된다.

카드뮴의 기준은 0.3 mg/kg 또는 0.7 mg/kg 이하이다. 대부분의 카드뮴 기준은 0.3 mg/kg 이지만 0.7 mg/kg 의 적용을 받는 품목은 육계, 백출, 우슬이다. 카드뮴의 함량은 ND-0.6630 mg/kg 의 범위에서 검출되었으며, 결과 모두 기준치 이내로 나타났다. 카드뮴의 가장 높은 검출량을 나타낸 품목은 0.7 mg/kg 이하의 기준에서는 육계(0.6630 mg/kg), 0.3 mg/kg 이하의 기준에서는 당귀 (0.2921 mg/kg)였다. 카드뮴의 검출량 평균이 상위 10 위안에 나타난 품목을 살펴보면 육계(0.3445 mg/kg), 당귀(0.2087 mg/kg), 건강(0.1751 mg/kg), 갈근(0.1601 mg/kg), 백출(0.1300 mg/kg), 우슬(0.1247 mg/kg), 천궁(0.0932 mg/kg), 금은화(0.0837 mg/kg), 연자육(0.0765 mg/kg) 및 한속단(0.0712 mg/kg) 순으로 높게 검출되었다. 품목별 카드뮴 검출량은 Kim(2015)의 연구와 유사한 것을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서 기준 초과 건수는 없었지만 다른 약용작물 기준과 동일하게 카드뮴 기준을 적용한다면 기준 초과 검체는 80 건이었고 육계 76 건, 백출 2 건 및 우슬 2 건이었다. 부위별 카드뮴 평균 함량은 줄기껍질(0.1915 mg/kg), 뿌리줄기(0.1327 mg/kg), 뿌리(0.0861 mg/kg), 잎(0.0542 mg/kg), 꽃(0.0431 mg/kg), 씨(0.0282 mg/kg) 및 열매(0.0151 mg/kg) 순이었다.

비소의 기준은 3 mg/kg 이하로 모두 기준치 이내로 나타났다. 비소의 함량은 ND-1.4087 mg/kg 의 의 범위에서 검출되었다. 비소의 가장 높은 함량을 나타낸 품목은 감초로 1.4087 mg/kg 이였다. 비소의 검출량 평균이 상위 10 위안에 나타난 품목을 살펴보면 금은화(0.3293 mg/kg), 우슬(0.2820 mg/kg), 한속단(0.2794 mg/kg), 유백피(0.2246 mg/kg), 익모초(0.2063 mg/kg), 지황(0.1884 mg/kg), 천궁(0.1649 mg/kg), 백출(0.1603 mg/kg), 황기(0.1385 mg/kg)및 감초(0.1372 mg/kg) 순으로 많은 검출량을 나타내었다. 부위별 비소 평균 함량은 잎(0.2063 mg/kg), 꽃(0.1730 mg/kg), 뿌리(0.1553 mg/kg), 줄기껍질(0.1447 mg/kg), 뿌리줄기(0.1245 mg/kg), 열매(0.0540 mg/kg) 및 씨(0.0363 mg/kg)순이었다.

수은의 기준은 0.2 mg/kg 이하로 모두 기준치 이내로 나타났으며 대부분 검출되지 않았거나 미량으로 유의미한 결과는 없었다.

이번 연구에서 납은 지상부가 높았고 카드뮴과 비소는 지하부가 높았다는 보고(Kim et al,. 2009)와 차이를 보이고 있는데 이는 식물에 대한 금속 이온의 흡수가 식물의 기질과 토양의 환경에 따라 다르며 특히 납이 카드뮴보다 토양의 관련성이 높다는 연구(Deng et al., 2004)와 유사한 결과를 보인다. 이에 더욱 다양한 시료의 중금속 함량 연구가 필요하고 생각된다. 수은의 경우 지상부와 지하부의 유의미한 차이는 없었는데 이는 Lee(2008) 등의 보고와 유사한 결과를 보이고 있다.

Table 8. Heavy metal contents (mg/kg) in herbal medicines classified by parts used.

Latin name	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
Achyranthis Radix	32	0.61±0.35[1)] (0.13~1.74)[2)]	0.12±0.11 (0.03~0.45)	0.28±0.13 (0.08~0.53)	0.00±0.00 (ND[3)]~0.01)
Amomi Fructus	18	0.42±0.28 (0.07~1.29)	0.01±0.02 (ND~0.06)	0.04±0.04 (0.01~0.17)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Angelicae Gigantis Radix	29	0.29±0.30 (ND~1.64)	0.21±0.07 (ND~0.16)	0.13±0.12 (ND~0.16)	0.00±0.00 (ND~0.02)
Astragali Radix	84	0.18±0.20 (0.02~1.30)	0.03±0.02 (0.01~0.13)	0.14±0.09 (ND~0.42)	0.00±0.00 (ND~0.02)
Atractylodis Rhizoma Alba	21	0.26±0.44 (0.04~2.04)	0.13±0.13 (0.02~0.51)	0.16±0.23 (0.03~1.14)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Cinnamomi Cortex	114	0.96±0.95 (ND~4.86)	0.34±0.13 (ND~0.66)	0.06±0.08 (ND~0.58)	0.02±0.01 (ND~0.06)
Citri Unshius Pericarpium	24	0.12±0.12 (0.02~0.64)	0.01±0.03 (ND~0.17)	0.07±0.11 (ND~0.45)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Cnidii Rhizoma	46	0.24±0.13 (0.09~0.78)	0.09±0.02 (0.04~0.15)	0.16±0.08 (0.07~0.45)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Crataegi Fructus	19	0.06±0.04 (0.08~1.51)	0.02±0.02 (ND~0.09)	0.05±0.05 (0.02~0.20)	0.01±0.01 (ND~0.03)
Foeniculi Fructus	40	0.06±0.04 (ND~0.19)	0.02±0.01 (0.01~0.03)	0.05±0.04 (0.02~0.18)	0.01±0.00 (ND~0.03)

(Continued)

Table 8. (Continued)

Latin name	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
Glycyrrhizae Radix	58	0.11±0.08 (ND~0.39)	0.01±0.01 (ND~0.04)	0.14±0.20 (ND~1.41)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Illici Veri Fructus	26	0.20±0.11 (ND~0.54)	0.01±0.01 (ND~0.03)	0.07±0.11 (0.01~0.57)	0.02±0.00 (0.01~0.03)
Leonuri Herba	16	0.69±0.48 (0.06~1.73)	0.05±0.08 (0.01~0.28)	0.21±0.16 (0.04~0.54)	0.01±0.01 (ND~0.03)
Longan Arillus	17	0.05±0.06 (ND~0.25)	0.01±0.02 (ND~0.10)	0.03±0.05 (ND~0.21)	0.01±0.02 (ND~0.10)
Lonicerae Flos	16	1.50±0.55 (0.73~2.62)	0.08±0.04 (0.01~0.19)	0.33±0.11 (0.19~0.57)	0.02±0.02 (ND~0.10)
Myristicae Semen	13	0.03±0.02 (ND~0.08)	0.03±0.02 (0.01~0.08)	0.01±0.01 (ND~0.05)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Nelumbinis Semen	27	0.04±0.07 (ND~0.28)	0.08±0.03 (0.01~0.15)	0.06±0.07 (ND~0.30)	0.01±0.00 (ND~0.02)
Paeoniae Radix	45	0.18±0.28 (0.02~1.53)	0.07±0.09 (0.02~0.23)	0.09±0.05 (0.01~0.25)	0.00±0.00 (ND~0.02)
Phlomidis Radix	14	1.26±0.98 (0.34~4.04)	0.07±0.07 (0.03~0.15)	0.28±0.16 (0.10~0.78)	0.01±0.00 (ND~0.01)
Platycodonis Radix	21	0.08±0.07 (0.01~0.37)	0.07±0.07 (0.02~0.23)	0.07±0.07 (0.02~0.33)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Poria Sclerotium	30	0.14±0.25 (ND~1.15)	0.02±0.02 (ND~0.11)	0.05±0.05 (ND~0.21)	0.01±0.01 (ND~0.04)

(Continued)

Table 8. (Continued)

Latin name	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
Puerariae Radix	25	0.68±0.77 (0.06~3.79)	0.16±0.08 (0.04~0.26)	0.08±0.08 (ND~0.34)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Rehmanniae Radix	24	0.42±0.44 (0.02~1.29)	0.04±0.03 (ND~0.11)	0.19±0.14 (0.01~0.47)	0.02±0.03 (ND~0.16)
Syzygii Flos	41	0.07±0.07 (ND~0.46)	0.00±0.00 (ND~0.01)	0.02±0.01 (ND~0.05)	0.01±0.01 (ND~0.04)
Trigonellae Semen	30	0.09±0.25 (ND~1.36)	0.03±0.02 (0.01~0.11)	0.06±0.11 (ND~0.44)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Ulmi Cortex	14	1.26±1.35 (0.17~4.87)	0.04±0.02 (0.02~0.08)	0.22±0.29 (0.04~1.19)	0.01±0.01 (0.01~0.03)
Zingiberis Rhizoma	18	0.29±0.25 (0.03~0.74)	0.18±0.08 (0.03~0.29)	0.05±0.05 (ND~0.19)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Zizyphi Semen	27	0.04±0.03 (ND~0.14)	0.00±0.00 (ND~0.01)	0.02±0.02 (0.01~0.12)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Cannabis semen	46	0.02±0.02 (ND~0.11)	0.02±0.01 (ND~0.04)	0.03±0.12 (ND~0.80)	0.01±0.01 (ND~0.03)

1) Data are shown as mean ± standard deviation
2) Min-Max
3) ND: Not Detected.

Table 9. Heavy metal contents (mg/kg) in herbal medicines classified by parts used.

Group	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
Cortex	128	1.11±1.00[1)] (ND[2)]~4.87)[3)]	0.19±0.15 (ND~0.66)	0.14±0.13 (ND~0.58)	0.02±0.01 (ND~0.06)
Flos	57	0.79±0.71 (ND~1.97)	0.04±0.04 (ND~0.19)	0.17±0.15 (ND~0.57)	0.01±0.01 (ND~0.04)
Fructus	144	0.21±0.23 (ND~1.51)	0.01±0.02 (ND~0.17)	0.05±0.07 (ND~0.57)	0.01±0.01 (ND~0.10)
Herba	16	0.69±0.48 (0.06~1.72)	0.05±0.08 (0.01~0.28)	0.21±0.16 (0.04~0.54)	0.01±0.01 (ND~0.02)
Radix	362	0.42±0.45 (ND~4.04)	0.09±0.08 (ND~0.63)	0.16±0.14 (ND~1.41)	0.01±0.01 (ND~0.16)
Rhizoma	85	0.26±0.26 (0.03~2.04)	0.13±0.08 (0.02~0.51)	0.12±0.14 (ND~1.14)	0.00±0.00 (ND~0.01)
Semen	143	0.04±0.12 (ND~1.36)	0.03±0.03 (ND~0.15)	0.03±0.09 (ND~0.80)	0.00±0.01 (ND~0.03)
Total	935	0.35±0.59 (ND~4.87)	0.09±0.12 (ND~0.63)	0.10±0.13 (ND~1.41)	0.01±0.01 (ND~0.16)
Above ground parts	488	0.40±0.70 (ND~4.87)	0.10±0.15 (ND~0.66)	0.07±0.11 (ND~0.80)	0.01±0.01 (ND~0.10)
Underground parts	447	0.29±0.42 (ND~4.04)	0.08±0.09 (ND~0.63)	0.14±0.14 (ND~1.41)	0.00±0.01 (ND~0.16)

1) Data are shown as mean ± standard deviation
2) ND: Not Detected
3) Min-Ma

2.2 생약의 원산지별 중금속 함량

2019 년 1 월부터 2021 년 12 월까지 3 년동안 부산을 통해 수입되어 유통되고 있는 생약 29 품목 935 건을 원산지별로 분류하여 ICP/MS(NexlON 350, Perkin Elmer, USA) 와 DMA-80(IT/DMA-80, Milestone, USA)을 이용하여 중금속을 분석하였다.

식품의약품안전처(MFDS, 2022, 수입식품 등 검사연보)에 따르면 2021 년 총 169 개 국가의 수입 건수는 814,618 건이였으며 수입건수대비 국가별 상위 20 개국에는 중국(235,224 건), 태국(32,856 건), 베트남(32,412 건) 등이 포함되었다. 이들 중 농임산물 부적합은 124 건으로 중국(63 건), 베트남(17 건) 및 태국(11 건) 순으로 부적합을 보이고 있다.

본 연구에서는 납은 베트남(0.50±0.65) mg/kg, 중국(0.45±0.67) mg/kg, 파키스탄 (0.36±0.56) mg/kg 순으로, 카드뮴은 베트남(0.21±0.16) mg/kg, 페루(0.15±0.08) mg/kg, 파키스탄(0.12±0.18) mg/kg 순으로, 비소는 러시아(0.25±0.44) mg/kg, 중국(0.14±0.14) mg/kg, 우즈베키스탄(0.12±0.11) mg/kg 순으로 높게 나왔으며 수은의 경우 유의미한 결과값의 차이는 없었다. 모든 원산지에 대한 불검출 값을 포함한 값은 Table 10 과 같다.

Table 10. Heavy metal contents (mg/kg) according to origin.

Origin	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
Canada	46	0.02±0.02[1)]	0.02±0.01	0.03±0.12	0.01±0.01
		(ND[2)]~0.11)[3)]	(ND~0.04)	(ND~0.80)	(ND~0.03)
China	500	0.45±0.67	0.09±0.11	0.14±0.14	0.01±0.01
		(ND~4.87)	(ND~0.66)	(ND~1.19)	(ND~0.16)
Egypt	14	0.06±0.05	0.01±0.00	0.07±0.06	0.00±0.00
		(ND~0.18)	(0.01~0.02)	(0.02~0.18)	(ND~0.01)
India	45	0.08±0.20	0.03±0.02	0.05±0.09	0.00±0.00
		(ND~1.36)	(ND~0.11)	(ND~0.44)	(ND~0.03)
Indonesia	46	0.06±0.07	0.02±0.08	0.02±0.01	0.00±0.00
		(ND~0.46)	(ND~0.52)	(ND~0.05)	(ND~0.02)
Myanmar	42	0.18±0.25	0.00±0.00	0.03±0.04	0.00±0.00
		(ND~1.29)	(ND~0.01)	(0.01~0.17)	(ND~0.01)
Pakistan	27	0.36±0.56	0.12±0.18	0.04±0.03	0.01±0.01
		(0.01~1.87)	(ND~0.52)	(ND~0.11)	(ND~0.04)

Table 10. (Continued)

Origin	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
Peru	12	0.30±0.25	0.15±0.08	0.03±0.02	0.00±0.00
		(0.03~0.71)	(0.03~0.27)	(ND~0.08)	(ND~0.01)
Russia	9	0.15±0.09	0.02±0.01	0.25±0.44	0.00±0.00
		(0.01~0.29)	(0.01~0.03)	(0.02~1.41)	(ND)
Thailand	14	0.05±0.07	0.02±0.02	0.03±0.05	0.01±0.03
		(ND~0.25)	(ND~0.10)	(ND~0.21)	(ND~0.10)
Uzbekistan	44	0.10±0.06	0.01±0.01	0.12±0.11	0.00±0.00
		(ND~0.31)	(ND~0.04)	(ND~0.71)	(ND~0.01)
Vietnam	136	0.50±0.65	0.21±0.16	0.06±0.09	0.01±0.01
		(ND~3.78)	(ND~0.50)	(ND~0.58)	(ND~0.06)

1) Data are shown as mean ± standard deviation
2) ND: Not Detected
3) Min-Max

중국산 생약의 중금속이 높게 나온다는 보고(Yim et al., 2009)와 유사함을 보이고 있었으나 중국뿐만 아니라 베트남, 파키스탄, 러시아 및 우즈베키스탄 등 다른 나라에서도 중금속 오염이 문제되고 있으므로 지속적인 모니터링이 필요하다.

2.3 수입 생약의 안전성 평가

2015 년 식약처에서는 위해평가 사전기획연구를 통하여 한약재 중 위해평가 대상 위해물질별 중요도의 평가를 실시한 결과, 납, 카드뮴, 비소 및 수은 등이 한약재에 대한 위해물질로 보고한바 있다(Kim et al., 2015). 생약 중 오염물질의 모니터링 현황에 따르면 대부분은 중금속 허용기준치인 납 5 mg/kg, 카드뮴 0.3~1.0 mg/kg, 비소 3 mg/kg 보다 낮게 검출되었으나 초과되는 사례도 발생하고 있다.

식품의약품안전처(MFDS, 2022)에 따르면 2021 년은 814,618 건, 18,936,539 톤, 32,577,910 천달러를 수입하였으며 이중 0.17%인 1,414 건[48,319 톤(0.26%), 28,378 천달러(0.09%)]이 부적합이었다. 최근 5 년간 총 수입건수대비 부적합 건수는 2017 년 1,279 건(0.19%), 2018 년 1,478 건(0.20%), 2019 년 1,295 건(0.18%), 2020 년 1,083 건(0.14%)로 2016 년 이후 감소 추세였으나, 2021 년 0.03% 증가하였다(Table 11).

Table 11. Violation of heavy metal standards by year.

(Number of cases)

Year	2017	2018	2019	2020	2021
Import	672,273	728,114	738,082	750,993	814,618
Incongruity product	1,279	1,478	1,295	1,083	1,414
Incongruity agricultural products	83	127	118	94	124
Exceeded MRLs[1)] for heavy metal	17	22	31	27	24

1) MRLs: maximum residue levels for heavy metal content

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

특히 2020 년 부산에서는 중국산 불량 한약재 885 톤(163 개 품목, 45 억원 상당)을 부정 수입한 사건이 발생하였고 이때 카드뮴의 기준치인 0.3 mg/kg 을 초과한 한약재가 상당수 나왔다고 보도(국제신문, 2020)되었다.

중국산 불량 한약재 이슈가 생긴 2020 년을 포함하여 2019 년부터 2021 년까지 3 년동안 부산에서 유통되는 수입 생약 935 건의 중금속을 검사한 결과는 Table 12 과 같다. 시험결과 중금속은 모두 기준치 이하로 검사되었지만 납의 경우 4mg/kg 이상인 건수가 3 년동안 매년 1 건, 카드뮴은 백출, 우슬 및 육계의 경우 허용기준치가 0.7 mg/kg 이지만 평균 카드뮴 허용기준치인 0.3 mg/kg 보다 높은 건수가 2019 년 33 건, 2020 년 26 건, 2021 년 22 건이었다. 중금속은 생물에서의 필요성이 밝혀져 있지 않고 유해할 뿐이며 자체 독성뿐 아니라 축적성도 있어서 미량일지라도 장기간 섭취하는 경우 체내에 축적되어 문제를 야기할 수 있으므로 지속적인 조사가 필요하다.

연구 결과 모든 시료에서 중금속 기준치 이하로 검사되었지만 납, 카드뮴 및 비소에서 비교적 높은 수치의 중금속이 검출된 감초, 당귀, 육계 및 유백피 등은 여러 보고(Kim et al., 2001; Cha et al., 2007)에서도 타 시료에 비해 높은 결과를 보이고 있으므로 이러한 품목에 대해서 지속적인 중금속 함량에 대한 안전성 평가가 필요할 것으로 판단된다.

Table 12. Contents of heavy metal in herbal medicines circulating in Busan from 2019 to 2021.

Unit: mg/kg

Year	Sample number	Pb	Cd	As	Hg
2019	312	0.36±0.66[1)] (ND[2)]~4.86)[3)]	0.09±0.14 (ND~0.66)	0.10±0.13 (ND~1.14)	0.01±0.01 (ND~0.06)
2020	283	0.41±0.65 (ND~4.87)	0.10±0.13 (ND~0.63)	0.11±0.15 (ND~1.41)	0.01±0.01 (ND~0.10)
2021	340	0.29±0.44 (ND~4.04)	0.08±0.11 (ND~0.55)	0.09±0.11 (ND~0.78)	0.01±0.01 (ND~0.16)

1) Data are shown as mean ± standard deviation
2) ND: Not Detected
3) Min-Max

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Ⅳ. 요약

최근 부정으로 유통이 되고 있는 중국산 수입 한약재가 증가하는 추세이다. 그 중 국내법상 중금속 함량이 높다고 보고되었으며, 특히 카드뮴의 경우 중국산 한약재에서 기준치 이상의 값을 나타냈었다. 이러한 부정 유통 수입 한약재는 중금속에 대한 안전성 평가의 필요성이 강조됨에 따라 본 연구는 수입산 식물성 생약제 원료의 중금속 함량 및 안전성을 평가를 진행하였다.

2019 년부터 3 년간 부산에서 수입 및 유통되고 있는 생약 29 품목 935 건에 대한 수입산 생약의 중금속 분석을 진행하고자 납, 카드뮴 및 비소를 분석하였으며, 마이크로웨이브법을 이용한 전처리를 거쳐 ICP-MS (NexlON 350, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다. 또한 수은분석기(IT/DMA-80, Milestone, USA)를 이용하여 수은의 함량을 확인하였다.

납, 카드뮴, 비소 및 수은의 경우 기준치 이하에서 검출되었으며, 납과 카드뮴의 함량은 지상부가 지하부보다 높은 반면 비소의 경우 지하부가 지상부보다 높았다.

원산지별로 중금속 함량을 비교하였을 때 납, 카드뮴은 베트남에서 가장 높게 검출되었고 비소는 러시아에서 가장 높게 검출되었다. 수은의 경우 나라별 유의미한 차이는 없었다. 생약의 수입국 상위권에 속한 중국과 베트남에서 다른 나라에 비해 높은 수치의 납, 카드뮴 및 비소가 검출되었다.

연도별로 중금속 함량을 비교하였을 때 기준치를 초과하는 중금속은 없었으나 납 함량이 4 mg/kg 이상인 건수가 3 년간 매년 1 건씩 발생하고 있으며 평균 카드뮴 허용기준치인 0.3 mg/kg 보다 높은 건수가 2019 년 33 건, 2020 년 26 건, 2021 년 22 건이었다.

수입산 식물성 생약제 원료의 중금속 함량을 분석하고 위해도를 평가한 결과 중금속 함량 기준치를 초과하는 시료는 없었고 거의 모든 시료가 안전한 것으로 분석되었다. 그러나 납, 카드뮴 및 비소에서 비교적 높은 수치의 중금속이 검출된 감초, 당귀, 육계 및 유백피 등은 타 시료에 비해 높은 검출치를 보이고 있으며 다수입 국가인 베트남과 중국에서 나라별 전체 평균보다 높은 수치의 중금속 검출치가 발생됨에 따라 지속적인 중금속 함량에 대한 안전성 평가가 필요할 것으로 판단된다.

Ⅴ. 참고문헌

AOAC. 2002. International Methods Committee Guidelines for Validation of Qualitative Food Microbiological Official Methods of Analysis.

Cha YY, Heo SK, Kim DG, Baik TH, Seo HS, Park HS, Cha BC, Seo SH. 2007. Determination of heavy metals and residual pesticides in oriental medical materials-Cultivated Oriental Medical Materials at Sangji University Oriental Medical Hospital. Journal of Physiology&Pathology in Korean Medicine. 21. 226-230.

Deng H, Ye H, Wong MH. 2004. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. Environmental Pollution. 132. 29-40.

Huang LM , CB Deng, Huang N , Huang XJ . 2013. Multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in agricultural soil around an abandoned Pb–Zn mine in Guangxi Zhuang Autonomous Region, China. Environmental Earth Science. 68. 1331-1348.

Jung GB, Lee JS, Kim WI, Kim JH, Shin JD, Yun SG. 2005. Fractionation and Potential Mobility of Heavy Metals in Tailings and Paddy Soils near Abandoned Metalliferous Mines. Korean Journal of Soil Science and Fertilizer. 38. 259-268.

Kim DG, Kim BS, Han EJ, Han CH, Kim OH, Choi BH, Hwang IS, Chae YZ, Kim MY, Park SK. 2009. Distribution of hazardous heavy metals in commercial herbal

medicines classified by plant parts used in Seoul. The Korean Society of Analytical Sciences. 22. 504-513.

Kim HS, Kim KR, Hong CO, Go WR, Jeong SH, Yoo JH, Cho NJ, Hong JH, Kim WL. 2015. Monitoring of Cd, Hg, Pb, and As and Risk Assessment for Commercial Medicinal Plants. Korean Journal of Environmental Agriculture. 34. 282-287.

Kim JY. 2013. Development and Industrialization of Functional Bioactive Material from the Medicinal Plant. Food Industry and Nutrition. 18. 1-6.

Kim MH. 2017. The study for the production of Korean medical crops and the export-import movement and the improving methods of them. The Korea Journal of Herbology. 32. 1-16.

Kim MK, Han CH. 2015. Herbal-drug-associated Adverse Events Reported in the Internet Newspaper Articles. The Journal of Korean Oriental Medicine. 36. 33-44.

Kim SD, Kim AK, Lee HK, Lee SR, Lee HJ, Ryu HJ, Lee JM, Yu IS, Jung K. 2017. A Monitoring of Aflatoxins in Commercial Herbs for Food and Medicine. Journal of Food Hygiene and Safety. 32. 267-274.

Kim JS, Hwang SW, Kim JM, Ma JY. 2001. Monitoring research for heavy metals as endocrine disruptors in Sibjeondaebotang and its ingredients herbal medicines. Yakhak Hoeji. 45. 448-454.

Kim JS. 2015. Enhancement plan of safety management on hazardous substances requiring management in oriental(herbal) medicine in Korea. Korea Institute for Health and Social Affairs. 276. 1-8.

Kweon KT. 2012. A research on management system of herbal medicine in common use for food and medicine. The Korea Association of Herbology. 27. 25-29.

Lee ES, An TJ, Park WT, Jeong JT, Lee YJ Hur M, Han SH, Kim YG, Park CG, Chang JK, Kim YI. 2020. A trend analysis of the cultivation status of medicinal crop farmers in Korea. Korean Journal of Agricultural Science. Institute of Agricultural Science CNU. 47. 139-161.

Lee JM, Lee SH, Kim HM. 2000. Use of Oriental Herbs as Medicinal Food. Food Industry and Nutrition. 5. 50-56.

Lee MK, Park JS, Lim HC, Na HS. 2008. Determination of heavy metal contents in medicinal herb. Korean Journal of Food Preservation. 15. 253-260.

Li SM, Fang Y, Ning HM, Wu YX. 2012. Heavy metals in Chinese therapeutic foods and herbs. Henan Institute of Science and Technology. 5. 1091-1095.

Rural Development Administration. 2019. Medicinal Crops. In:11-1390000_004672-01. 15-37.

Tra HTL, Egashira K. 1999. Heavy metal status of agricultural soils in Tuliem and Thanhtri districts of Hanoi city, Vietnam. Laboratory of Soils, Faculty of Agriculture, Kyushu University. 43. 489-497.

Wong CSC, Li XD, Zhang G, Qi SH, Peng XZ. 2003. Atmospheric Environment, Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta China. Atmospheric Environment. 37. 767-776.

Xu X, Zhao Y, Zhao X, Wang Y, Deng W. 2014. Sources of heavy metal pollution in agricultural soils of a rapidly industrializing area in the Yangtze Delta of China. Ecotoxicology and Environmental Safety. 108. 161-167.

Yim OK, Han EJ, Chung JY, Park KS, Kang IH, Kang SJ, Kim YJ. 2009. The monitoring of some heavy metals in oriental herbal medicines and their intake rates. Analytical Science and Technology. 22. 128-135.

Zhu F, Wang X, Fan W, Qu L, Qiao M, Yao S. 2013. Assessment of potential health risk for arsenic and heavy metals in some herbal flowers and their infusions consumed in China. Environmental Monitoring and Assessment. 185. 3909-3916.