

국내 유통 중인 농산물의 중금속 함량 모니터링

김희연¹ · 김재인² · 김진철* · 박지은 · 이경진 · 김성일 · 오재호 · 장영미
경인지방식품의약품안전청 수입식품분석과, ¹서울지방식품의약품안전청 유해물질분석과
²서울지방식품의약품안전청 식품안전관리과

Survey of Heavy Metal Contents of Circulating Agricultural Products in Korea

Hee-Yun Kim¹, Jae-In Kim², Jin-Chul Kim*, Ji-Eun Park, Kyung-Jin Lee,
Sung-Il Kim, Jae-Ho Oh, and Young-Mi Jang

Imported Food Analysis Division, Center for Food and Drug Analysis,
Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

¹Hazardous Substances Analysis Division, Seoul Regional Korea Food and Drug Administration

²Food Safety Management Division, Seoul Regional Korea Food and Drug Administration

Abstract This survey was conducted as a surveillance program following the establishment of safety guidelines for agricultural products in Korea. Concentrations of arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb), and mercury (Hg) were measured in 421 samples using a mercury analyzer or ICP-MS. The average levels of Pb in mg/kg were 0.021 for rice, 0.020 for corn, 0.028 for soybeans, 0.034 for red beans, 0.025 for sweet potatoes, 0.021 for potatoes, 0.019 for Chinese cabbage, 0.031 for spinach, 0.021 for Welsh onions, and 0.011 for radishes. The average levels of Cd in mg/kg were 0.021 for rice, 0.002 for corn, 0.020 for soybeans, 0.006 for red beans, 0.008 for sweet potatoes, 0.011 for potatoes, 0.007 for Chinese cabbage, 0.035 for spinach, 0.006 for Welsh onions, and, 0.006 for radishes. The average levels of As in mg/kg were 0.103 for rice, 0.005 for corn, 0.007 for soybeans, 0.005 for red beans, 0.005 for sweet potatoes, 0.004 for potatoes, 0.007 for Chinese cabbage, 0.015 for spinach, 0.009 for Welsh onions and, 0.006 for radishes. Finally, the average levels of Hg in µg/kg were 2.3 for rice, 0.2 for corn, 0.6 for soybeans, 1.4 for red beans, 0.1 for sweet potatoes, 0.3 for potatoes, 0.5 Chinese cabbage, 2.1 for spinach, 0.5 for Welsh onions, and 0.2 for radishes. Based on the Korean public nutrition report 2005, these levels (or amounts) are calculated only at 2.6% for Pb, 8.7% for Cd, 1.2% for Hg of those presented in provisional tolerable weekly intake (PTWI) which has been established by FAO/WHO. Therefore, the levels presented here are presumed to be adequately safe.

Key words: agricultural products, heavy metals, monitoring, PTWI

서 론

각종 산업체로부터 발생되고 있는 중금속 물질로 인한 대기, 수질, 토양 등의 환경오염이 날로 심각해지면서 인체 또한 중금속 오염에 노출될 가능성이 크게 증가되었다. 중금속은 자연적 또는 인위적인 방법으로 쉽게 분해되거나 제거되지 않으며 저농도일지라도 인체에 유입되었을 경우 축적되어 심각한 건강상의 위해를 끼칠 우려가 있다. 또한 오염원의 분포가 광범위하기 때문에 세계적으로 토양, 농업용수, 농산물 등에 대한 실태 조사가 이루어지고 있고 동물이나 인체에 미치는 독성에 대한 연구가 이루어지고 있다(1,2). 식품의 중금속 오염은 식품의 수확, 가공, 포장 등의 과정에서 우발적으로 일어나기도 하지만, 대부분 오염된

물과 토양 또는 대기 오염이 심한 지역에서 재배되는 농작물에서 일어난다. 이러한 환경오염에 의해 중금속이 함유된 식품 섭취 시 건강에 미치는 위해성에 대해 많은 관심이 모아지고 있다.

2005년에 식품의약품안전청을 중심으로 농림부 및 환경부와 함께 평야지역 및 폐광인근지역을 포함하여 유통·수입 농산물 등, 우리나라 농산물 10종에 대한 중금속 실태조사를 실시하여 이들에 대한 중금속 기준규격을 설정하였다(3). 본 연구에서는 서울, 인천, 대전을 중심으로 유통되는 농산물 중 기준규격이 설정된 쌀, 대두, 팥, 옥수수, 고구마, 감자, 배추, 시금치, 파, 무에 대하여 비소, 납, 카드뮴, 수은 등 4종의 중금속 함량을 조사하여 중금속 오염실태를 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

본 실험의 재료는 2007년 4월부터 10월까지 유통 중인 농산물 중 국민다소비 품목인 쌀, 옥수수, 팥, 대두, 감자, 고구마, 배추, 무, 파, 시금치를 대상으로 서울특별시를 비롯한 인천광역시, 대전광역시의 대형 할인 매장과 농산물 도매시장을 중심으로 421건의 검체를 수거하여 사용하였다. 시료 채취는 분석의 대표성과

*Corresponding author: Jin-Chul Kim, Hazard Substance Analysis Team, Center for Food and Drug Inspection, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Incheon 402-835, Korea
Tel: 82-32-450-3375
Fax: 82-32-442-4622
E-mail: jc2kim@korea.kr
Received July 10, 2008; revised February 23, 2009;
accepted February 23, 2009

공정한 검사를 위하여 식품공전 식품별 검체 채취방법 중 농림산물 채취방법에 따라 채취하였다(4).

시약 및 초자

분해용 시약으로는 반도체급의 질산(Dongwoo Fine-Chem, Iksan, Korea)과 과산화수소(Dongwoo Fine-Chem)를 사용하였고, 실험에 사용되는 증류수는 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다. 모든 실험초자는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재질을 사용하였으며, 5%(v/v) 질산에 24시간 보관한 후 초순수로 깨끗하게 씻은 상태로 사용하였다. ICP-MS 분석을 위한 표준액은 납, 카드뮴, 비소 표준액 1,000 mg/mL (Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon, Korea)를 5% 질산에 희석하여 사용하였고, 수은 표준용액은 수은 표준원액 5 µg/mL(Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)를 증류수로 희석하여 사용하였다.

시료의 전처리

채취된 농산물은 식품공전 농산물 중 중금속 시험법에 따라 처리하였다. 물로 깨끗이 세척한 후 농산물의 가식부를 분리하여 균질기(Halldé VCM-61, AB Halldé Maskiner, Kista, Sweden)로 균질화하여 시료로 사용하거나, 폴리에틸렌 용기에 담아 냉동(-20°C 이하) 보관 후 실온에서 해동하여 사용하였다. 시료의 분해는 산분해법과 microwave 분해법을 비교하여 그 중 회수율과 효율성이 좋은 방법을 선택하였다.

ICP-MS를 이용한 납, 카드뮴, 비소 분석

개정된 식품공전에서는 시험용액의 제조에 산분해법, microwave 분해법 및 건식회화법을 제시하고 있다(5). 본 연구에서는 산분해법 및 microwave 분해법에 대한 비교실험을 하였다.

산 분해법: 시료 약 10 g을 킬달플라스크에 취해, 질산 30 mL를 넣고 혼합하여 하룻밤 방치한 후 가열하였다. 식힌 후 다시 질산과 황산을 소량씩 가하면서 가열하여 미색이 되었을 때 분해를 완료하였다. 분해가 끝난 시료는 증류수로 100 mL이 되게 희석하여 시험용액으로 하였다.

Microwave 분해법: 농산물을 균질화하여 그 중 건조 농산물의 경우 1 g, 신선 농산물의 경우 최대 3 g까지 시료를 취하여 질산 6 mL와 과산화수소 1 mL를 넣어 microwave로 분해하였고, 납, 카드뮴, 비소의 중금속을 ICP-MS(ELAN DRC-II, Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 분해된 시험용액은 질산을 모두 휘발시키고 0.5N 질산으로 약 10배가 되게 희석하여 분석에 사용하였으며 기기조건은 Table 1과 같다.

수은 분석: 시료 중 수은 함량은 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)을 이용한 mercury analyzer(DMA80, Milestone, Vergamo, Italy)를 이용하여 측정하였다. 수은 표준용액은 수은 표준원액 5 µg/mL를 증류수로 희석하여 사용하였다. 시료를 약 0.1 g 취하여 분석하였으며, 기기 조건은 Table 2와 같다.

Table 1. The Conditions of ICP-MS

Parameter	Value
RF power	1200 Watts
Lens Voltage	9.6 V
Nebulizer gas flow(Ar)	0.90-0.95 L/min
Plasma gas flow(Ar)	17 L/min
Auxiliary gas flow(Ar)	1.7 L/min
Dwell time	100 ms
Scanning mode	Peak hop
Number of replicates	3
Detector	Dual
Analytical elements	As(74.92), Cd(110.9), Pb(207.98)

분석정도관리: 분석결과에 대한 정확성 및 신뢰도를 국제적으로 인정받기 위해 영국 환경식품부(department for environment food and rural affairs)의 CSL(central science laboratory) food science laboratory에서 운영하는 FAPAS(food analysis performance assessment scheme) 국제 정도관리 프로그램에 참가하여 쌀 분말 중 카드뮴, 비소 분석에서 우수한 결과를 얻었다(6).

결과 및 고찰

전처리 방법 비교

농산물에서의 납, 카드뮴, 비소의 최적 전처리 조건을 찾기 위해 산분해법, microwave 분해법을 비교하였다. 분해방법에 따라 회수율 실험결과는 Table 3과 같다. 산분해법의 경우 분해에 많은 시간이 소요되었으며 많은 양의 산을 사용하기 때문에 안전에 우려가 있었다. 그에 비해 microwave 분해법은 밀폐 용기 내에서 조작하기 때문에 저 비점 원소의 휘발이 적고 분해 시간이 빠르며, 조작환경과 시약으로부터의 오염이 적고, 적은 양의 산을 사용한다는 장점을 가지고 있다. Sastre 등(7)은 중금속의 전처리 방법 중 microwave법과 국제표준기구(International Organization for Standardization, ISO) 11466의 습식분해법을 비교한 결과, 유기물이 높은 시료 내 중금속을 모니터링 목적으로 조사할 때는 microwave법이 우수한 전처리 방법으로 제시되고 있다. 따라서 본 연구에서 microwave를 이용한 시료의 전처리 방법은 미국 환경보호청(US Environment Protection Agency)의 EPA method 3052에서 제시한 유기질성분의 물질을 산분해하는 방법을 응용하였다(8). 시료를 약 1-3 g 취하고 질산과 과산화수소를 사용하여 최종 온도 180°C에서 분해하였다. Microwave 분해법에 의하여 측정된 각 금속의 회수율은 90-106%로 높은 수치를 나타냈고, 산분해법에 의한 회수율은 83-108%로 큰 차이는 보이지 않았다. 본 연구에서는 전처리 시간을 단축하기 위해 microwave법을 이용하였다.

정량 및 검출한계

수은 분석을 위한 검량선은 5 mg/kg 표준액을 이용하여 25, 50, 100, 150, 300 µg/kg으로 희석하여 측정하였고 3종 금속의 검량선은 각 표준액을 0.5, 1, 5, 10, 50 µg/kg으로 희석하여 측정하였

Table 2. The conditions of mercury analyzer

Drying temp.	Drying time	Decomp. temp.	Decomp. time	Purse time	Amalgam. time	Record time
200°C	150 sec	700°C	180 sec	60 sec	12 sec	60 sec

Table 3. Comparison of digestion methods

Samples	Element	Wet ashed			Microwave		
		Spiked conc. (mg/kg)	Measured conc. (mg/kg)	Recovery (%)	Spiked conc. (mg/kg)	Measured conc. (mg/kg)	Recovery (%)
Rice	Pb	0.20	0.17	85	0.20	0.18	90
	Cd	0.12	0.10	83	0.12	0.11	92
	As	1.05	1.08	103	1.05	1.09	104
Redbean	Pb	0.20	0.18	90	0.20	0.18	90
	Cd	0.12	0.10	83	0.12	0.11	90
	As	1.05	1.13	108	1.05	1.11	106
Sweet potato	Pb	0.20	0.18	88	0.20	0.19	95
	Cd	0.12	0.10	83	0.12	0.11	90
	As	1.05	1.00	95	1.05	1.03	98
Chinese cabbage	Pb	0.20	0.17	85	0.20	0.19	95
	Cd	0.12	0.11	92	0.12	0.11	92
	As	1.05	0.96	91	1.05	1.06	101

Table 4. Recovery of the heavy metals (standards addition method)

Samples	Analyte	Sample weight ¹⁾ (g)	Spiked conc. (µg/kg)	Measured conc. (µg/kg)	Recovery (%)
Rice	Pb	0.98±0.00	200	199.1	99.56
	Cd	0.98±0.04	200	19.18	95.96
	As	0.98±0.06	200	208.53	104.26
	Hg	0.034±0.002	20	21.69	108.5
Soybean	Pb	1.01±0.03	100	97.60	97.60
	Cd	1.01±0.05	100	92.40	92.40
	As	1.01±0.02	100	97.30	97.30
	Hg	0.023±0.002	20	20.22	101.1
Potato	Pb	3.05±0.05	100	100.22	100.22
	Cd	3.05±0.07	100	90.02	90.02
	As	3.05±0.03	100	95.21	95.21
	Hg	0.076±0.0006	20	21.13	105.65
Chinese cabbage	Pb	2.95±0.01	200	191.05	95.52
	Cd	2.95±0.01	200	169.07	84.52
	As	2.95±0.01	200	190.22	95.11
	Hg	0.080±0.0009	20	21.78	108.9

¹⁾Number of sampling=5

다. 수은을 제외한 3종 금속의 측정된 검량선을 이용한 검출한계 (limit of detection, LOD)는 납 0.008, 카드뮴 0.002, 비소 0.003 µg/kg이었고 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 납 0.025, 카드뮴 0.006, 비소 0.010 µg/kg이었다.

회수율과 표준인증물질 측정

중금속의 회수율과 표준인증물질의 측정결과는 Table 4, 5와 같다. 수은의 분석은 표준용액을 이용하여 검량선을 작성 후, 시료에 수은 20 µg/kg을 가하여 분석하는 방법과 미국 표준과학기술원(national institute of standard technology, NIST)에서 구입한 표준인증물질(certified reference material, CRM)을 이용하는 두 가지 방법으로 회수율을 측정하였다. 납, 카드뮴, 비소의 분석은 표준액첨가법의 경우 식품 유형별 하나의 품목을 대상으로 사용하였고, 회수율 실험 시 시료에 각 분석원소에 따라 3가지 농도 수준을 첨가하여 회수율을 구하였다. 표준인증물질은 한국표준과학연구원에서 구입한 원소분석용 쌀 분말과 미국 표준과학기술원

에서 구입한 시금치를 이용하였으며 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 시료 중의 각 중금속의 함량을 분석할 때와 동일한 방법으로 측정하여 평균값을 취하여 회수율을 구하였고, 3종 금속의 전체 회수율은 88-91%를 나타내었다.

농산물의 중금속 함량

수거된 다소비 유통농산물 10품목(쌀, 옥수수, 대두, 팥, 고구마, 감자, 배추, 시금치, 파, 무) 421건에 대한 납, 카드뮴, 비소, 수은 4종의 중금속함량을 측정한 평균결과와 중금속의 함량분포도는 Table 6, 7에 나타내었다.

본 연구에서 조사된 납의 함량은 쌀 0.021, 옥수수 0.020, 대두 0.028, 팥 0.034, 고구마 0.025, 감자 0.021, 배추 0.019, 시금치 0.031, 파 0.021, 무 0.011 mg/kg으로 나타났다. 이번 조사는 Lee 등(3)의 쌀 0.029, 옥수수 0.016, 대두 0.029, 팥 0.070, 고구마 0.021, 감자 0.017, 배추 0.022, 시금치 0.039, 파 0.024 및 무 0.013 mg/kg의 결과와 Lee 등(9)의 곡류에 대한 연구보고서 중 쌀

Table 5. The measurement of certified reference material (CRM)

Analyte	N ¹⁾	Concentration of CRM (mg/kg)	Mean value (mg/kg)	Coefficient of variation (%)	Recovery (%)
CRM (KRISS 108-01-002)²⁾					
Pb	5	(1.18) ³⁾	1.037±0.051	5	88
Cd	5	1.32±0.24	1.185±0.050	5	90
As	5	2.02±0.13	1.801±0.141	8	89
CRM (NIST 1633b)⁴⁾					
Hg	5	143.1±1.8	129.78±0.38	1.73	91

¹⁾Number of samples

²⁾Korea Research Institute of Standard and Science

³⁾Reference value

⁴⁾National Institute of Standard and Technology

에서의 0.034(0.007-0.146) mg/kg과 유사한 수준이었다. Park과 Na (10)의 시금치 결과 0.037±0.029 mg/kg와 유사하였으나 배추에서는 0.001±0.002 mg/kg으로 다소 높은 수치를 보였다. Nam 등(11)의 시금치 0.014 mg/kg, 파 0.012 mg/kg보다 평균 함량이 높았으나 배추 0.011 mg/kg으로 유사하였다. Kim 등(12)의 쌀 0.12 mg/kg, 대두 0.11 mg/kg, 팥 0.13 mg/kg, 감자 0.09 mg/kg, 고구마 0.07 mg/kg보다 낮았고 옥수수 0.01 mg/kg으로 비슷한 수준이었다. 영국(13)의 쌀 중 납 함량 0.03 mg/kg보다는 다소 낮았고 일본(14)의 쌀 중 납 함량 0.21 mg/kg과는 비슷한 것으로 나타났다. 두류의 평균 납 함량은 0.028-0.034 mg/kg으로 일본(14)의 대두 0.05 mg/kg보다 낮았으나 영국(13)의 두류 0.01 mg/kg보다는 다소 높은 것으로 나타났다. 채소류의 평균 함량은 0.011-0.031 mg/kg으로 호주(15), 일본(16), 영국(13)의 채소류 중 납 함량 0.01-0.03 mg/kg과 유사한 것으로 나타났다. 이러한 납의 측정치는 우리나라, Codex 및 EU의 기준치인 쌀(현미 제외), 옥수수, 대두,

팥의 0.2 mg/kg, 고구마, 감자, 파, 무의 0.1 mg/kg, 배추, 시금치의 0.3 mg/kg에 비해 낮은 함량을 보였다. 인체에 유해한 축적독성이 강한 미량금속 중 대표적인 납은 인체 내 모든 기관(organ)과 조직에서 발견된다(17). 납은 필수금속과 경쟁하여 헤모글로빈과 같은 분자들과 결합하여 그 기능을 방해하며, 급성 중독 시에는 식욕부진, 소화불량, 복통, 두통, 시력감퇴, 구강염, 빈혈 등의 증상이 나타난다(18).

카드뮴의 함량은 쌀 0.021, 옥수수 0.002, 대두 0.020, 팥 0.006, 고구마 0.008, 감자 0.011, 배추 0.007, 시금치 0.035, 파 0.006, 무 0.006 mg/kg으로 나타났다. 이 등(3)의 결과와 비교했을 때, 쌀 0.021, 옥수수 0.003, 팥 0.010, 배추 0.009, 시금치 0.045, 파 0.008, 무 0.010 mg/kg은 유사하였고 대두 0.043, 고구마 0.022, 감자 0.020 mg/kg보다는 낮은 수치를 보였다. Lee 등(9)의 결과인 쌀 0.006 mg/kg보다 높은 값을 나타냈다. Kim 등(12)의 결과와 비교해 보면 쌀은 0.019 mg/kg로 유사하였고, 옥수수 0.012 mg/kg

Table 6. The trace metal concentrations of each agricultural product

Samples	N ¹⁾	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Hg (µg/kg)
Rice (R)	50	0.021±0.006 ²⁾ (0.006-0.038) ³⁾	0.021±0.014 (0.004-0.062)	0.103±0.024 (0.052-0.160)	2.321±1.168 (0.116-6.309)
Corn (C)	17	0.020±0.010 (0.001-0.033)	0.002±0.002 (0.000-0.009)	0.005±0.003 (0.002-0.014)	0.195±0.416 (0.000-1.458)
Soybean (SB)	42	0.028±0.006 (0.002-0.051)	0.020±0.012 (0.006-0.081)	0.007±0.005 (0.002-0.031)	0.610±0.666 (0.020-3.238)
Redbean (RB)	38	0.034±0.010 (0.004-0.059)	0.006±0.003 (0.002-0.018)	0.005±0.003 (0.001-0.016)	1.385±1.101 (0.055-4.753)
Sweetpotato (SP)	44	0.025±0.015 (0.005-0.059)	0.008±0.009 (0.002-0.051)	0.005±0.003 (0.002-0.015)	0.147±0.224 (0.000-1.235)
Potato (P)	48	0.021±0.008 (0.001-0.051)	0.011±0.007 (0.003-0.034)	0.004±0.006 (0.000-0.040)	0.320±0.496 (0.000-1.999)
Chinese cabbage (CC)	45	0.019±0.008 (0.002-0.042)	0.007±0.005 (0.002-0.027)	0.007±0.008 (0.001-0.039)	0.488±1.014 (0.000-6.637)
Spinach (S)	42	0.031±0.017 (0.011-0.085)	0.035±0.029 (0.005-0.108)	0.015±0.009 (0.004-0.046)	2.125±1.333 (0.262-6.212)
Welsh onion (W)	51	0.021±0.009 (0.004-0.044)	0.006±0.004 (0.001-0.017)	0.009±0.007 (0.001-0.031)	0.488±0.538 (0.000-2.249)
Radish (RA)	44	0.011±0.008 (0.002-0.047)	0.006±0.004 (0.001-0.016)	0.006±0.004 (0.002-0.017)	0.193±0.233 (0.000-1.134)

¹⁾N, Number of samples

²⁾Mean value±SD

³⁾(minimum-maximum)

Table 7. Frequency distribution of heavy metals concentration of each agricultural product

Heavy metals	Content ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Agricultural products									
		R	C	SB	R	SP	P	CC	S	W	RA
Pb	<1	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	≥ 1	1	2	1	1	11	2	3	-	5	20
	≥ 10	49	15	40	34	28	45	42	35	46	24
	≥ 50	-	-	1	3	5	1	-	7	-	-
	≥ 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	≥ 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	sum	50	17	42	38	44	48	45	42	51	44
Cd	<1	-	1	-	-	-	-	-	-	1	1
	≥ 1	11	16	3	34	37	25	37	7	44	36
	≥ 10	36	-	38	4	6	23	8	24	6	7
	≥ 50	3	-	1	-	1	-	-	10	-	-
	≥ 100	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
	≥ 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	sum	50	17	42	38	44	48	45	42	51	44
As	<1	-	-	-	-	-	4	1	-	-	-
	≥ 1	-	16	36	36	40	42	37	13	36	39
	≥ 10	-	1	6	2	4	2	7	29	15	5
	≥ 50	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	≥ 100	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	≥ 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	sum	50	17	42	38	44	48	45	42	51	44
Hg	<0.1	-	13	5	3	23	22	18	-	10	12
	≥ 0.1	6	3	31	9	20	21	22	6	34	31
	≥ 1.0	16	1	2	19	1	5	4	15	6	1
	≥ 2.0	17	-	3	5	-	-	-	15	1	-
	≥ 3.0	11	-	1	2	-	-	1	6	-	-
	sum	50	17	42	38	44	48	45	42	51	44

대두 0.031 mg/kg, 팥 0.026 mg/kg, 감자 0.018 mg/kg, 고구마 0.017 mg/kg으로 낮은 수준으로 보였다. 일본(14)의 쌀 0.09 mg/kg, 네덜란드(19)의 쌀 0.03-0.04 mg/kg보다 낮은 수준이었고 영국(13)의 쌀 0.02-0.03 mg/kg, 스페인(20)의 쌀 0.018 mg/kg함량과는 유사하였다. 이러한 카드뮴의 측정치는 우리나라 기준치인 쌀, 옥수수, 대두, 팥의 0.2 mg/kg, 고구마, 감자, 무의 0.1 mg/kg, 배추, 시금치의 0.3 mg/kg, 파 0.05 mg/kg에 비해 낮은 함량을 보였다. Codex 및 EU의 기준치와 비교했을 때에도 낮은 수준인 것으로 나타났다. 주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증 등을 유발(21)하는 것으로 알려져 있는 카드뮴은 아연, 구리, 납의 체류 시 생기는 폐수와 농작물의 재배 시 사용하는 비료에서 오염되는 것으로 알려져 있다. 특히 인산비료에는 상당량의 카드뮴이 함유되어 있다.

비소의 평균 함량은 쌀 0.103, 옥수수 0.005, 대두 0.007, 팥 0.005, 고구마 0.005, 감자 0.004, 배추 0.007, 시금치 0.015, 파 0.009, 무 0.006 mg/kg이었다.

Lee 등(3)의 결과와 비교했을 때, 옥수수, 대두, 팥, 고구마, 감자, 배추, 파, 무는 0.001-0.007 mg/kg으로 유사한 수준이었고 쌀과 시금치는 각각 0.068, 0.009 mg/kg으로 다소 높았다. 그러나 쌀에서 Kim 등(12)의 0.09 mg/kg와 Kim 등(22)의 0.094 mg/kg의 연구결과와는 유사한 수준이었다. 이탈리아(23)의 쌀 평균 0.171 mg/kg, 인도(24)의 쌀 0.232 mg/kg보다 낮은 수준이었다. 두류에서의 비소 함량은 Kim 등(12)의 결과인 0.100 mg/kg보다 낮았다. 채소

류 중에 비소 함량은 Nam 등(11)의 결과인 배추 0.005, 파 0.006 mg/kg와 유사하였으나 시금치 0.004 mg/kg보다는 다소 높은 결과를 보였다. 비소 화합물 중 무기비소는 축적독성을 나타내며 아비산(As_2O_3)은 가장 강력한 독성을 가진 것으로 보고되고 있으나(25,26) 비소의 경우 아직까지 생체 내에서의 생리작용에 대해서 구체적으로 밝혀진 바가 없고, 과량 축적 시에만 신체독성을 나타내는 것으로 알려져 있다. FAO/WHO에서는 식품을 통한 비소 섭취량에 대한 안전성 평가는 독성이 강한 무기비소에 대해서만 체중 kg당 15 μg 으로 정해져 있으며(27), 일반적으로 식품 중에 함유된 비소 함량은 낮으며 또한 대부분이 유기비소 형태인 것으로 알려져 있다(26).

수은의 평균 함량은 쌀 2.321, 옥수수 0.195, 대두 0.610, 팥 1.385, 고구마 0.147, 감자 0.320, 배추 0.488, 시금치 2.125, 파 0.488, 무 0.193 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. Lee 등(3)의 결과와 비교했을 때, 옥수수, 고구마, 감자, 배추, 파, 무는 0.5-0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 유사한 수준이었고 쌀과 시금치, 팥은 각각 6.5, 3.5, 2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 다소 낮았고 Kim 등(28)의 쌀 3.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Kim 등(12)의 쌀 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 낮았다. 엽경채류의 평균 함량은 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 Kim 등(28)의 1.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 와 Lee 등(29)의 0.6-1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 비슷한 수준을 보였다. 두류의 평균 함량은 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 Kim 등(12)의 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 보인 결과보다 낮은 수준을 보여주고 있다. 서류의 평균 함량은 0.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 Kim 등(28)의 0.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 보다 다소 낮았다.

Table 8. Comparison of average weekly intakes of heavy metals from agricultural products with PTWI established by FAO/WHO

Metals	PTWI ($\mu\text{g}/\text{kg b.w}^{(1)}/\text{week}$)	Daily intake of heavy metals ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$)	Weekly intake ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg b.w}/\text{week}$)	% PTWI
Pb	25	5.61	0.66	2.6
Cd	7	5.20	0.61	8.7
Hg	5	0.52	0.06	1.2

¹⁾b.w: body weight

²⁾Daily intakes of heavy metals per adult ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{person}$)= Σ [Concentration of heavy metals in each food \times daily intakes of foods ($\text{g}/\text{person}/\text{day}$)]

³⁾Weekly intake of heavy metals ($\mu\text{g}/\text{kg b.w}/\text{week}$)=[daily intakes of metals per adult ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{person}$) \times 7 days/week]/60 (body weight per adult)

농산물을 통한 중금속 잠정주간섭취허용량(PTWI)

농산물의 섭취를 통해 인체에 흡수되는 중금속에 대한 안전성을 평가하기 위해 농산물 10종을 통해 섭취되는 중금속의 양과 FAO/WHO에서 설정한 잠정주간섭취허용량인 PTWI(provisional tolerable weekly intake)를 비교하였다. 각 농산물의 1일 섭취량은 2005년 국민영양조사결과보고서(30)를 기준으로 하였다. 쌀은 백미로서 205.7g, 옥수수 0.5g, 감자 13.9g, 고구마 2.3g, 대두 0.6g, 팥 0.2g, 배추 6.7g, 무 20.3g, 시금치 11g, 파 12.9g이었다. 1일 섭취량과 농산물의 중금속 평균 함량으로부터 농산물을 통해 섭취하는 중금속의 주간 섭취량을 산출하면 Table 8과 같다. 우리나라에서 유통되는 농산물에서 섭취되는 중금속 함량을 FAO/WHO에서 설정된 잠정 주간섭취허용량인 PTWI와 비교 시 Pb 2.6%, Cd 8.7%, Hg 1.2%로 나타났다(27).

요 약

본 연구는 식품공전의 농산물 중금속 기준규격 설정으로 인한 사후 관리 차원에서 유통 중인 농산물 10품목에 대하여 중금속 함량을 조사하였다. 전국에서 유통 중인 다소비 농산물 쌀, 옥수수, 대두, 팥, 감자, 고구마, 배추, 무, 시금치, 파 421건을 2007년 4월부터 10월까지 구입하고 중금속 4종(As, Cd, Pb, Hg)을 수은 분석기 및 ICP-MS를 이용하여 분석하였다. 시료의 분해는 microwave법을 이용하였으며 분석 장비로 사용된 ICP-MS 및 수은분석기의 검출한계와 정량한계는 각각 0.002-0.025 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 및 0.023 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 높은 감도를 나타내었다. 10품목의 농산물에 대한 중금속 4종의 분석결과는 다음과 같다. 쌀의 평균값은 쌀 0.021, 옥수수 0.020, 대두 0.028, 팥 0.034, 고구마 0.025, 감자 0.021, 배추 0.019, 시금치 0.031, 파 0.021, 무 0.011 mg/kg 으로 나타났고 카드뮴은 쌀 0.021, 옥수수 0.002, 대두 0.020, 팥 0.006, 고구마 0.008, 감자 0.011, 배추 0.007, 시금치 0.035, 파 0.006, 무 0.006 mg/kg , 비소는 쌀 0.103, 옥수수 0.005, 대두 0.007, 팥 0.005, 고구마 0.005, 감자 0.004, 배추 0.007, 시금치 0.0152, 파 0.009, 무 0.006 mg/kg , 수은은 쌀 2.3, 옥수수 0.2, 대두 0.6, 팥 1.4, 고구마 0.1, 감자 0.3, 배추 0.5, 시금치 2.1, 파 0.5, 무 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 결과를 보였다. 2006년에 설정된 기준규격에 대해 초과한 것은 한 건도 없었다. 또한 2005년 국민영양조사 결과보고서의 1일 섭취량을 근거로 FAO/WHO의 중금속 잠정주간섭취허용량과 비교하면 Pb, Cd 및 Hg은 각각 2.6, 8.7, 및 1.2% 수준으로 식이를 통한 안전에는 문제가 없는 것으로 판단된다.

문 헌

- Lee TJ, Kim KC, Shin IC, Han KS, Shim TH, Ryu MJ, Lee JK. Survey on the contents of trace heavy metals in agricultural products of Gangwon-do. Rep. Inst. Health Environ. 7: 75-87 (1996)
- Park JS, Lee MK. A study on contents of heavy and trace metal

of the agricultural products around mines located in Chollanam-do. Korean J. Food Nutr. 15: 64-69 (2002)

- Lee JO, Sho YS, Oh KS, Kang KM, Suh JH, Lee EJ, Lee YB, Park SS, Kim HY, Woo GZ. Heavy metal survey of agricultural products in Korean circulation market, Annu. Rep. KFDA, Korea 9: 953 (2005)
- KFDA, Food Code. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea. p. 9-1-5 (2008)
- KFDA, Food Code. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea. p. 10-6-13 (2008)
- FAPAS. Metallic contaminants in powdered rice-Report to participants in food analysis performance assessment scheme. The Food Analysis Performance Assessment Scheme, The Food and Environment Research Agency, Sand Hutton, York, UK (2007)
- Sastre J, Sahuquillo A, Vidal M, Rauret G. Determination of Cd, Cu, Pb, and Zn in environmental samples: Microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. Anal. Chim. Acta 462: 59-72 (2002)
- U.S. EPA. EPA Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Environment Protection Agency. OH, USA (1995)
- Lee JO, Kim MH, Sho YS, Lee YD, Chung SY, Park SK, Kang MC, Park HJ. The monitoring of heavy metals in foods -Heavy metal contents in cereals-, Annu. Rep. KFDA, Korea 6: 76-82 (2002)
- Park JS, Na HS. Analysis of trace metal in agricultural products, Korean J. Food Nutr. 13: 595-601 (2000)
- Nam HS, Won YJ, Seo IW, Yoon CY, Lee DM, Park DH, Lee HM, Kim SS, Kim HJ, Lee KY. Study on hazardous metal contents of circulating vegetables in Korea, Annu. Rep. KFDA, Korea 6: 162-168 (2002)
- Kim MH, Chang MI, Chung SY, Sho YS, Hong MK. Trace metal contents in cereals, pulses, and potatoes and their safety evaluations. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 29: 364-368 (2000)
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food(MAFF). Survey of lead and cadmium in foods. Food surveillance paper No. 113. publ HMSO, London, UK. pp. 1-6 (1997)
- Ikebe K, Nishimune T, Tanaka R. Contents of 17 metal elements in food determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (cereals, pulses, and processed foods, seaweeds and seeds). J. Food Hyg. Sco. Jpn. 32: 48-53 (1991)
- Australia Food Authority. The 1992 Australian market basket survey - a total diet survey of pesticides and contaminants, Australia (1992)
- Ikebe K, Nishimune T, Sueki K. Contents of 17 metal elements in food determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (vegetables, fruits, potatoes and fungi). J. Food Hyg. Soc. Jpn. 31: 382-393 (1990)
- Reilly C. Metal Contamination of Food. Blackwell Science Ltd. London, UK. pp. 81-94 (2002)
- WHO. Environmental Health Criteria 3-Lead. World Health Organization, Geneva, Switzerland. pp. 30-40 (1977)
- Ros JPM, Sloof W. Integrated criteria documents cadmium. Report of National Institute of Public Health and Environmental Protection, RIVM 758476004, Bilthoven, The Netherlands (1985)
- Cuadrado C, Kumpulainen J, Carbajal A, Moreiras O. Cereals contribution to the total dietary intake of heavy metals in Madrid, Spain. J. Food Compos. Anal. 13: 495-503 (2000)
- WHO: Cadmium (Environmental Health Criteria 134), World

- Health Organization, Geneva, Switzerland. pp. 131-195 (1992)
22. Kim SH, Jang MI, Moon GI, Oh HS, An KA, Cho MJ, Kang SM, Kim JA, Yoo SY, Lee KY. Studies on Heavy Metal Contamination of Agricultural Products, Soils and Irrigation waters in Abandoned mines of Daegu · Kyungpook province. Annu. Rep. KFDA. 8: 388-397 (2004)
 23. D'Ilio S, Alessandrelli M, Cresti R, Forte G, Caroli S. Arsenic contents of various types of rice as determined by plasma based techniques. *Microchem. J.* 73: 195-201 (2002)
 24. Roychowdhury T, Tokunaga H, Ando M. Survey of arsenic and other heavy metals in food composites and drinking water and estimation of dietary intake by the villagers from an arsenic-affected area of West Bengal, India. *Sci. Total Environ.* 308: 15-35 (2003)
 25. Reilly C. *Metal Contamination of Food*. 2nd Ed. Elsevier Applied Science. London, UK. (1991)
 26. WHO. *Environmental Health Criteria 18-Arsenic*. World Health Organization, Geneva, Switzerland. pp. 43-50 (1989)
 27. FAO. Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). International Life Science Institute, Geneva, Switzerland (1994)
 28. Kim MH, Sho YS, Kim EJ, Chung SY, Hong MK. Studies on heavy metal contamination of agricultural products, soils and irrigation waters in abandoned mines. *J. Food Hyg. Safety* 17: 178-182 (2002)
 29. Lee JK, Chang KE, Seo IW, Yoon CY, Paek OJ, Kim PS, Lee HM, Kim MJ, Roh HJ, Kim SS, Cho BS. Study on hazardous metal contents of circulating vegetables in Korea. Annu. Rep. KFDA. 7: 328-332 (2003)
 30. MHW. *The Korea National Health and Nutrition Survey Report*. 3rd ed. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2006)