

농산물 중 비소의 위해성 평가

Risk assessment for Arsenic in Agricultural Commodities

백민경* · 김원일 · 류지혁 · 김진경 · 임건재 · 홍무기 · 엄애선¹⁾

Min-Kyoung Paik · Won-Il Kim · Ji-Hyock Yoo · Jin-Kyoung Kim · Geon-Jae Im · Moo-Ki Hong and Ae-Son Om¹⁾

국립농업과학원 유해물질과, 한양대학교 생활과학대학¹⁾

Hazard Substances Division, NAAS, RDA, Suwon 441-707, Korea

Department of Food Science and Human Nutrition, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea¹⁾

1. 비소의 특성 및 독성

중금속은 IUPAC에 의해 정의된 바는 없지만 일반적으로 '주기율표에서 구리(Cu)와 납(Pb) 사이에 있는 원자량이 63.546 에서 200.590 사이이고, 비중이 4.0보다 큰 원소 집합'으로 정의되고 있다. 그 중 비소의 경우는 다른 중금속과 달리 금속이 갖는 성질과 비금속이 갖는 성질을 동시에 갖고 있는 '준중금속(metalloid)'으로 분류된다. 또한 비소는 토양, 물, 공기, 암석 등에 평균 2 mg/kg의 농도로 자연적으로 널리 분포하며, 주기율표에서 15족 중 하나로 원자수 33, 원자질량은 74.91로 4가지 원자가 상태 (-3, 0, +3, +5)로 존재하나, 일반적으로 환원상태 하에서는 3가 비소[arsenite As(III)]가, 산화된 공기 중에는 5가 비소[arsenate; As(V)]가 안정된 형태를 취하고 있다. 농작물의 비소 오염은 살충·살균제와 같은 농약을 사용함으로써 이루어지기도 한다. 일부 연구에 의하면 관개수가 비소에 오염된 경작지에서 생산된 쌀 작물의 경우 뿌리:줄기:넙알의 비소 오염비율이 100:10:1이었으며, 쌀의 평균 함유량은 0.3~0.4 mg/kg 이었다. 또한, 혐기적 상태에서 생산되는 쌀의 경우 호기적 상태에서 생산되는 밀보다 10~20배 높은 비소 오염을 보였으며, 이는 쌀을 옥수수, 감자와 같은 농산물과 비교할 때도 유사한 경향을 보였다.

비소의 종류는 크게 무기비소와 유기비소로 구분된다. 무기비소는 산소, 황, 염소 등의 원소들과 결합한 형태이며, 대표적으로 삼산화비소(As_2O_3)와 오산화비소(As_2O_5)가 있다. 유기비소는 탄소, 수소 등과 결합한 형태로 대표적으로 메틸기가 1개 붙은 MMA(monomethylarsonic acid), DMA(dimethylarsinic acid), arsenobetaine, arsenocholine 등이 있다. 비소는 일반적으로 무기비소가 유기비소보다 독성이 강하다고 알려져 있으며, 이들 2가지 비소종 내에서도 고용량의 3가 형태가 5가 형태보다 독성이 강하며, 생체 중 피부, 호흡기, 심혈관계, 면역계, 생식계, 소화기계, 비뇨기계 및 신경계 등의 몇몇 장기가 비소의 대표적 표적장기이다. 대만에서 비소의 만성노출은 Blackfoot disease를 야기하는 것으로 알려져 있다. 또한, 독성이 강하다고 알려진 무기비소의 만성노출은 피부, 간, 방광, 폐 등 다양한 장기에서 암을 유발하는 것으로 보고되고 있어 미국 EPA에서는 무기비소에 대해 인간발암물질(human carcinogen)인 group A로, IARC에서도 인간발암물질(carcinogenic to humans)인 group 1로 분류하고 있다. 그러나, 비소에 대한 수많은 동물 발암성연구에도 불구하고, 동물발암 실험이 가지는 한계점 즉 고용량, 노출시간의 제한, 동물수의 제한 등으로 인해 명확한 결론을 내리지 못하고 있는 실정이다.



2. 국내외 비소 오염 사례 및 관리동향

국내외 비소 오염 사례를 살펴보면, 먼저 우리나라에서는 2008년 12월 강원도 보건환경연구원이 연탄재의 비소, 납, 수은 등 10종의 유해중금속 함량을 분석한 결과 인체에 유해한 비소 함유량이 25.91 mg/kg 으로 나타났다. 이는 토양환경보전법상 농경지 토양오염 우려 기준(6mg/kg)의 4배, 대책기준(15mg/kg)의 1.7배를 초과한 수치라고 보고하였다. 이에 강원도 보건환경연구원은 토지 개량을 위해 논밭에 뿌리는 연탄재가 오히려 농작물의 생육과 인체에 해로울 수 있으므로 연탄재의 농자재 재활용에 주의가 필요하다고 당부하였다. 외국의 경우 2007년 4월 BBC news를 통해 일부 미국산 쌀에서 비소 오염도가 높게 나타났으며, 미국산 쌀의 과량 섭취하는 사람의 경우 암 발병률이 높을 수 있음을 경고한 바 있다. 또한, 중국에서도 2008년 7월 아시아인의 주식인 쌀에 높은 함량의 비소가 함유되어 있어 쌀을 이용한 가공품이 문제가 될 수 있음을 보고하였다. 2008년 4월 영국에서는 유아식에 이용되는 쌀 17종을 수거해 조사한 결과 1/3 이상에서 독성이 강한 무기비소 함량이 검출되었으며, 이는 엄격한 기준을 적용하고 있는 중국에서는 기준을 초과하기도 하는 수치라고 밝혔다. 2008년 캐나다에서는 비 주스에 비소가 정상수준보다 높게 검출되어 리콜 된 바도 있다.

그 외 특이할 만한 사항은 방글라데시에서 수행된 연구에서 엽산 보충이 비소로 오염된 식수에 장기간 노출된 사람들의 혈중 농도를 극적으로 낮추었다고 보고하였다. 엽산은 잎채소, 감귤류의 열매, 콩, 정백하지 않은 곡류에 존재하는 비타민 B군의 일종으로, 엽산이 몇몇 독성이 있는 대사체 또는 MMA를 체내에서 분비되기 더 쉬운 형태로 바꾸어 주는 것으로 추측되고 있다.

중국의 경우 농산물의 비소 허용기준을 무기비소 기준으로 설정해 놓았지만, 그 외 대부분의 국가에서는 아직 비소에 대해 농산물의 허용기준이 미비한 상황이다. Codex도 비소의 허용기준 설정에 미온적 입장을 취하고 있는데, Codex의 식품중오염물질분과(CCCF)에서는 이러한 배경을 첫째 식품에 자연상태로 함유된 비소의 중별 함유량에 대한, 둘째 중별 비소의 독성에 대한, 셋째 적당한 분석방법의 효율성에 대한 불확실성이 그 원인이라고 밝히고 있다.

3. 농산물 섭취 경로를 통한 비소의 위해평가 적용

비소의 위해평가에서의 불확실성은 첫째, 다른 동물종간에서의 다른 반응들, 둘째, 역학조사, 셋째 용량-반응상관성, 넷째 다른 화학물질과의 복합노출, 다섯째 비소 형태에 따른 독성의 차이, 여섯째 비소에 대한 개인별 민감성에서의 다양성을 들 수 있다. 미국 국가연구위원회(National Research council)에서는 위해평가를 위험성확인, 위험성결정, 노출평가, 위해도 결정 등의 일련의 단계로 구체화하고 있다. 한편 Codex에서는 2007년 지침(GL)인 ‘회원국에서 적용할 식품안전성 위해분석작업원칙(Working Principles for Risk Analysis for Food Safety for Application by Governments)’에 의하면, ‘위해평가는 민감한 고위험 집단을 고려해야 한다.’고 명시하고 있어 소수의 특정집단에 대한 위해평가도 필수적으로 병행되어야 함을 표시하고 있다. 이상과 같은 연구동향을 인해 기준 비소에 대한 연구 및 관리의 한계로 첫째, 분석기술의 미비, 둘째, 기준설정 미비, 셋째 비소 중별 모니터링 자료 부재, 넷째 유·무기 비소의 독성자료 미흡, 다섯째 위해평가

자료 미비 등을 꼽을 수 있다.

이에 본 연구에서는 기존의 연구의 한계점을 보완하기 위하여 먼저 농산물 중 비소 종별 분석법 개발을 선행한 뒤 농산물을 통한 비소의 인축독성 시험을 실시하고, 최종적으로 농산물 섭취 경로를 통한 비소의 위해평가를 계획하고 있다. 비소의 종별 분석법 개발을 위해서는 유·무기 비소의 동시 분리를 위해 HPLC-ICP/MS 기기 분석을 수행하며, ICP/MS에서 비소 질량(m/z 75)이 ArCl와 중복될 수 있으므로 질량 77(m/z)과 82(m/z)를 같이 보정하여 시료에 셀레늄(Se)이 존재하는 경우 질량 77의 값에는 셀레늄의 동위원소 ^{77}Se 값이 포함되므로 질량 82를 측정하여 ^{77}Se 와 ^{82}Se 의 비로부터 ^{77}Se 의 값을 구한다. 본 분석법을 개발하여 우리나라 다소비 농산물인 쌀에 함유된 비소의 종별 오염량을 모니터링한다.

농산물 섭취를 통한 비소의 인축독성시험은 우리나라 다소비 농산물인 쌀에 함유된 비소의 종별 오염도를 고려하여 독성 평가를 수행하고자 하며, 실험에 사용할 동물종류 및 계통은 SD(Sprague-Dawley) 계통의 특정병원균 부재(SPF) 랫드로 선정하였다. 이는 비소의 경우 대사과정인 메틸화반응이 맘모셋원숭이, 기니아피그, 침팬지 등에서는 발생하지 않으나 설치류에서는 보고되고 있기 때문이다.

최종적으로 수행하게 될 농산물 섭취를 통한 비소의 위해평가는 농산물 중 비소의 농도에 대한 모니터링 실측자료를 활용하며, 농산물 섭취를 통한 인체노출량을 노출량 예측기본 수식을 활용하여 추정한다. 이 때 고려해야 할 사항이 불확실성이다. 발생하는 불확실성을 감소시키기 위해서 확률론적방법론으로 Monte-Carlo simulation Model이 활용될 것이며, 이를 통해 오염도 자료와 노출변수들의 분포값을 고려하되, 점 추정치의 활용 시 발생하는 오류 즉, 대표값 선정시 발생하는 오류로 인한 비현실성과 불확실성을 최소화 할 수 있다. 이상과 같은 연구를 수행함으로써 향후 농산물 중 비소 기준 설정 근거자료를 제공하고 농산물 섭취 경로를 통한 비소의 인축독성 및 위해성 평가 자료를 제공하고자 하며, 궁극적으로 국민의 우리 농산물 안전성에 대한 신뢰감 회복에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.