

칼슘, 키토산, 프로폴리스 건강보조식품중 중금속 모니터링을 통한 납기준 제정

김미혜* · 정소영 · 소유섭 · 김명철 · 김창민
식품의약품안전청 식품평가부

Establishments of Lead Standards through Monitoring Heavy Metals in Calcium, Chitosan, and Propolis Health Foods

Meehye Kim*, So-Young Chung, You-Sub Sho,
Myung Chul Kim and Chang Min Kim

Department of Food Evaluations, Korea Food and Drug Administration

This study was conducted to estimate the contents of heavy metals in some health foods available on Korean markets. The samples were digested with microwave system, then analyzed using GF-AAS for the contents of lead (Pb), cadmium (Cd) and arsenic (As). The contents of mercury (Hg) were determined using a mercury analyzer. The average values of Hg, Pb, Cd and As in calcium (Ca) health foods were 0.007, 1.08, 0.02 and 0.48 mg/kg, respectively. Those values in chitosan health foods were 0.001, 0.36, 0.01 and 0.03 mg/kg, respectively. Those values in propolis health foods were 0.013, 4.96, 0.01 and 0.13 mg/kg, respectively. The health foods that contained cow bone powders had the highest lead contents. Based on the variation in lead contents of those products, it could be possible that they might be contaminated through raw materials and/or manufacturing processes. Some propolis products were also very high in lead contents. There could be risks for some population, especially the aged who overtake those health foods, to have heavy intake of lead. Therefore, we established the lead standards of 3.0, 2.0 and 5.0 mg/kg less than for Ca, chitosan and propolis health foods respectively, based on the Codex method.

Key words: heavy metals, lead, cadmium, mercury, health foods

서 론

국민소득이 증가되고 식생활 양식이 서구화되면서 고혈압, 동맥경화증, 심장병 등의 성인병 질환이 증가함에 따라 이의 예방관리를 위한 기능성 식품 등 건강보조식품의 중요성이 절실히 인식되고 있다⁽¹⁻⁸⁾. 현재 식품산업중 가장 급속도로 성장하고 있는 건강식품 시장은 미국 등 많은 나라에서 호황을 누리고 있다. 우리나라도 국민들의 생활수준이 높아짐에 따라 건강보조식품에 대한 소비량이 증가하면서 안전성 확보에 관심을 갖게 되었다.

최근 이런 건강식품에 국내외적으로 납오염 문제가 제기되면서^(9,10) 안전성에 대해 국민의 의구심을 불러일으키고 있다. 또한 지금까지 농산물, 수산물 등의 중금속에 대해서는

많은 연구가 되어왔으나⁽¹¹⁻¹³⁾ 건강보조식품에 대해서는 거의 연구된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 칼슘, 키토산, 프로폴리스 식품 등 일부 건강보조식품중 납, 카드뮴, 비소 등 중금속 함량을 모니터링함으로써 기준·규격 설정을 위한 기초자료로 활용하여 식품의 안전성을 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 중금속 분석방법

건강보조식품은 전국의 주요 판매점이나 약국에서 구입하여 정제 및 액상 제품은 전체를, 캡슐제품은 내용물을 취하여 균질화한 후 시료로 사용하였다. 수은은 시료 약 100 mg을 취하여 가열기화금아말감법(combustion gold amalgamation method)⁽¹⁴⁾에 의거하여 Mercury analyzer(Model SP-3A, Nippon Instrument Co., Osaka Japan)를 사용하여 직접 측정하였다.

납, 카드뮴, 비소는 시료 0.5~1.0 g을 정확히 취해 폐쇄형 마이크로웨이브 분해한 후 시험용액을 조제하여 납은 283.3 nm, 카드뮴은 228.8 nm, 비소는 193.7 nm에서 GF-AAS

*Corresponding author : Meehye Kim, Division of Food Contaminants, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyung-gu, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1670
Fax: 82-2-382-4892
E-mail: meehkim@kfda.go.kr

Table 1. Recoveries of heavy metals in calcium, chitosan and propolis health foods

Element	Recovery (%) ¹⁾
Hg	98.2±0.9
Pb	95.4±4.2
Cd	92.3±3.5
As	93.2±5.1

¹⁾Mean ± SD

(Model 2380, Perkin Elmer, Norwalk USA)를 사용하여 측정하였다. 또한 각 금속별 회수율도 시료 분석할 때와 동일한 방법으로 측정하였다.

결과 및 고찰

회수율

각 금속별 회수율은 평균 92~98%였으며 비교적 높은 편이었다(Table 1).

중금속 함량

우리나라에서 유통되고 있는 건강보조식품 3종 100건에 대한 납 등 중금속 함량 모니터링 결과는 Table 2에 나타나 있다.

수은

수은은 온도계, 건전지, 의약품, 화장품, 도료등의 가공산업에 많이 사용되며 식품중에는 특히 어패류에 높은 것으로 알려져 있다. 독성이 강한 메틸수은에 장기간 노출시 식욕부진, 체중감소, 신경계 이상, 사망 등을 유발할 수 있다⁽¹⁵⁾.

본 연구에서 조사된 칼슘함유식품, 키토산가공식품, 프로폴리스식품 중 수은함량은 각각 평균 0.007, 0.001, 0.013 mg/

kg으로 나타났다(Table 2). 이는 1985-1997년에 수행된 어패류 모니터링 데이터(어류: 0.080 mg/kg, 패류: 0.029 mg/kg)와⁽¹²⁾ 비교시 더 낮은 수준으로 나타나 수은오염에 의한 문제는 없는 것으로 판단된다.

납

인체내 축적독성이 강한 납은 안료, 납땀관 등에 널리 사용되고 있으며 산업상 다양한 이용으로 인해 항상 주목되어지는 유해금속으로서, 대기중에는 1~10 µg/m³, 음용수중에는 약 15 µg/L정도로 자연적으로도 존재하고 있는 것으로 보고되어 있다^(16,17).

칼슘함유식품은 전체적으로 납함량이 평균 1.08 mg/kg으로 높은 편이었으며, 특히 우골분을 원료로 사용한 제품에서는 평균 2.26 mg/kg으로 가장 높게 검출되었다(Table 2). 그러나 우골분을 사용한 제품에서도 납함량이 0.05-6.72 mg/kg으로 함량의 차이가 많은 것으로 보아 원료 및 제조 가공과정에서 오염될 수 있는 것으로 사료된다.

캐나다에서는 70 종류의 칼슘보충제 납함량이 0.03-8.83 mg/kg으로 나타났으며⁽⁹⁾ 미국에서는 칼슘보충제의 납함량이 평균 1.9 mg/kg으로⁽¹⁸⁾, 본 연구에서 나타난 칼슘함유식품의 납함량 보다는 다소 높았다. 또한 Scelfo와 Flegal 등은⁽¹⁹⁾ 136 종류의 칼슘보충제 납함량이 불검출(N.D.)-2.9 mg/kg으로 나타났음을 보고하였다.

프로폴리스식품은 칼슘함유식품이나 키토산가공식품에 비해 납함량이 평균 4.96 mg/kg으로 높았으며 일부 제품은 매우 높은량의 납이 검출되었다. 이처럼 납의 함량이 타 제품보다 월등히 높은 제품은 원료나 제조과정에서 오염된 것으로 판단된다.

카드뮴

카드뮴은 도금, 축전지 제조공장, 아연 제련공장의 폐수가

Table 2. The contents of heavy metals in calcium, chitosan and propolis health foods

Health food	Main component	No	Range (average) Unit: mg/kg			
			Hg	Pb	Cd	As
Calcium	Cow bone powder	22	0.0011-0.0229 (0.0023)	0.05-6.72 (2.26)	N.D. ¹⁾ -0.262 (0.023)	N.D.-1.08 (0.36)
	Shark cartilage	5	0.0102-0.1220 (0.0576)	0.06-0.55 (0.22)	0.039-0.253 (0.129)	0.32-1.12 (0.65)
	Shell powder	8	0.0010-0.0063 (0.0027)	N.D.-0.053 (0.29)	N.D.-0.381 (0.073)	N.D.-0.92 (0.35)
	Seaweed	5	0.0011-0.0137 (0.0035)	N.D.-1.50 (0.47)	N.D.-0.104 (0.043)	0.28-7.27 (2.15)
	Milk	11	0.0008-0.0033 (0.0014)	N.D.-0.55 (0.14)	N.D.-0.063 (0.013)	N.D.-0.97 (0.13)
	Miscellany	4	0.0005-0.0052 (0.0020)	N.D.-1.81 (0.53)	N.D.-0.012 (0.007)	0.04-0.18 (0.10)
	Total	55	0.0005-0.1220 (0.0073)	N.D.-6.72 (1.08)	N.D.-0.381 (0.020)	N.D.-7.27 (0.48)
Chitosan	Chitooligo sugar	35	0.0010-0.0049 (0.0012)	N.D.-2.77 (0.36)	N.D.-0.062 (0.005)	N.D.-0.34 (0.03)
Propolis	Propolis extract	10	0.0005-0.1050 (0.0130)	0.28-25.59 (4.96)	N.D.-0.091 (0.013)	N.D.-0.56 (0.13)

¹⁾N.D.: Not Detected.

농작물, 특히 쌀에 흡수되어 인체에 이행됨으로써 주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증 등을 유발하며⁽²⁰⁾ 1968년 일본 富山縣의 神通川유역에서 발생한 이타이이타이병의 원인물질로도 널리 알려져 있다.

지금까지 조사보고된 것에 의하면 카드뮴도 수산물인 패류, 해조류 등에 높은 것으로 알려져 있으며⁽¹²⁾, 이번 조사에서도 패각분을 사용한 제품에서 0.073 mg/kg으로 높게 나타났다. 상어연골을 사용한 제품은 평균 0.13 mg/kg으로 가장 높았다(Table 2). 그러나 이 분석치들은 지금까지 수행된 모니터링 사업의 패류중 평균 카드뮴 함량인 0.51 mg/kg⁽¹²⁾ 보다는 낮게 나타났다.

비소

전통적으로 인간생활에 밀접하게 연관되어 있는 비소는 지구상에 존재하는 동·식물조직에 다양하게 분포되어 있으며, 심지어는 오염되지 않은 식품을 섭취할지라도 인간은 1일 약 0.5 mg을 섭취하는 것으로 알려져 있다.^(16,21)

본 연구에 사용된 갈습함유식품, 키토산가공식품, 프로폴리스식품의 비소함량은 각각 평균 0.48 mg/kg, 0.03 mg/kg, 0.13 mg/kg으로 낮게 나타났다(Table 2). 해조류를 사용한 갈습함유제품에서는 약 2 mg/kg으로 높게 나타났으나 일반적인 해조류의 비소함량⁽¹²⁾ 보다는 매우 낮은 것으로 보아 오염의 우려는 없는 것으로 판단된다.

일부 건강보조식품을 통한 중금속 섭취량에 대한 안전성 평가

식품을 통해 섭취되는 중금속 등 오염물질에 대한 안전성 평가는 실제 식품을 통해 섭취하는 각 중금속의 주간섭취량(일주일 동안 식품을 통하여 섭취하는 중금속의 양)을 잠정 주간섭취허용량(PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake)⁽²²⁾과 비교하여 평가하였다. FAO/WHO 합동 식품첨가물 및 오염물질 전문가 위원회에서는 수은, 납, 카드뮴이 1972년에 식품오염물질로 제기되면서부터 이들 금속이 인체내에 축적되는 독성 때문에 PTWI를 산출하여 그 오염도를 비교하도록 권장하고 있다. 따라서 본 연구에서 수행된 식품의 중금속 함량 모니터링 결과와 1995년 국민영양조사 결과보고서⁽²³⁾의 일일 식품 섭취량 자료를 토대로 우리나라 국민의 중금속 섭취량을 각 중금속의 PTWI와 비교하여 안전성을 평가하였다.

수은, 카드뮴, 비소

본 연구에 사용된 갈습함유식품, 키토산가공식품, 프로폴리스식품의 최대노출량을 평가하기 위하여 제품에 표시된 최대 권장섭취량을 근거로 계산하였다. 1일 최대섭취량을 각각 10g, 6g, 3g으로 가정시 이들 식품을 통한 수은섭취량은 평균 0.073 µg, 0.007 µg, 0.039 µg으로서 PTWI(5 µg/kg b.w./week)의 각각 0.17%, 0.09%, 0.09%에 해당된다.

같은 가정하에 갈습함유식품, 키토산가공식품, 프로폴리스식품을 통한 카드뮴섭취량은 평균 0.2 µg, 0.03 µg, 0.04 µg으로서 PTWI(7 µg/kg b.w./week)의 각각 0.33%, 0.05%, 0.07%를 차지한다.

식품을 통한 비소 섭취량에 대한 안전성 평가는 독성이 강한 무기비소에 대해서만 체중 kg당 15 µg으로 정해져 있다.

Table 3. Comparison between weekly intake and provisional tolerable weekly intake(PTWI) of lead from calcium, chitosan and propolis health foods

Health food	Weekly intake ¹⁾ (µg/kg b.w.)		Ratio of weekly intake to PTWI ²⁾ (%)	
	Maximum	Average	Maximum	Average
Ca	7.84	1.26	31.4	5.0
Chitosan	1.94	0.25	7.8	1.0
Propolis	8.96	1.74	35.9	7.0

¹⁾Weekly intake of lead(µg/kg b.w./week) : (daily lead intake of adult × 7) ÷ 60(b.w.).

²⁾PTWI of lead(µg/kg b.w./week) : established by FAO/WHO (25 µg/kg b.w./week).

일반적으로 식품중에 함유된 비소함량은 낮으며 또한 대부분이 유기비소 형태인 것으로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 건강보조식품중 비소함량은 일반 식품에 들어있는 비소함량보다 매우 낮아 오염의 우려는 없는 것으로 판단된다.

납

갈습함유식품등 일부 건강보조식품을 통한 납 주간섭취량을 FAO/WHO의 PTWI와 비교한 것이 Table 3에 나타나 있다. 본 연구에서 사용된 건강보조식품에 함유되어 있는 납의 함량에 의해 우리국민들이 섭취하는 납의 양은 FAO/WHO의 주간섭취허용량(PTWI) 보다는 낮으나 건강보조식품이 섭취량이 낮은 식품인 점을 고려하면 매우 많은 양의 납이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 또한 여러 가지 건강보조식품을 함께 섭취하는 경우에는 매우 많은 양의 납을 섭취하는 결과가 되므로 현재 건강보조식품중에 일부 높게 함유되어 있는 납 함량은 국민건강상 문제가 될 수 있다고 판단된다.

갈습함유식품의 납의 함량은 최고 6.72 mg/kg, 평균 1.08 mg/kg이며, 특히 그 중에서 우골분을 사용한 제품은 평균 2.26 mg/kg으로 다른원료를 사용한 제품들보다 높은 편이었다(Table 2). 갈습함유식품의 섭취량은 일반적으로 1일 최대 10g 정도이며 갈습함유식품으로서 섭취되는 납의 함량은 체중 kg당 1주에 최대 7.8 µg, 평균 1.3 µg으로 추산할 수 있다. 이는 PTWI(25 µg/kg b.w./week)의 약 31%, 5%에 각각 해당된다(Table 3). 캐나다, 미국 등에서 유통되고 있는 갈습함유식품에서도 본 연구에서 나타난 수준과 비슷한 납함량을 함유하고 있었다. 일부 납함량이 높은 갈습함유식품을 장기간 섭취하는 계층과 중독위험도가 높은 계층을 보호하기 위해 갈습함유식품의 납함량을 규제할 필요가 있음을 제안했다.⁽¹⁸⁾

키토산가공식품의 납함량은 최고 2.77 mg/kg, 평균 0.36 mg/kg이었다(Table 3). 키토산가공식품으로서 섭취되는 납의 함량은 키토산가공식품의 섭취량을 1일 최대 6g 정도로 계산할 때 체중 kg당 1주에 최대 1.9 µg, 평균 0.3 µg으로 추산할 수 있으며 이는 PTWI의 8%, 1%에 각각 해당된다.

프로폴리스식품의 납 함량은 최고 25.59 mg/kg, 평균 4.96 mg/kg으로 나타났다(Table 2). 프로폴리스식품의 섭취량을 1일 최대 3g 정도로 추정해 볼 때 프로폴리스식품으로서 섭취되는 납의 함량은 체중 kg당 1주에 최대 9.0 µg, 평균 1.7 µg으로 계산될 수 있다. 이는 PTWI의 36%, 7%에 해당

된다.

본 연구결과를 토대로 납함량이 높은 칼슘함유식품 등 일부 건강보조식품을 과다섭취시 특히 노인등의 특정 계층에서는 국민건강에 문제를 야기할 수도 있으므로 Codex 방법⁽²⁴⁾에 따라 칼슘함유식품 3.0 mg/kg 이하, 키토산가공식품 2.0 mg/kg 이하, 프로폴리스식품 5.0 mg/kg 이하로 납 기준을 설정하였다.

요 약

시중에 유통중인 칼슘함유식품등 일부 건강보조식품 100 건 대해 수은 함량은 Mercury analyzer로, 납, 카드뮴, 비소 등은 마이크로파를 이용하여 분해한 후 GF-AAS로 분석하였다. 본 연구 결과, 칼슘함유식품중 평균 중금속 함량은 수은 0.007, 납 1.08, 카드뮴 0.02, 비소 0.48 mg/kg으로 나타났다. 또한 키토산가공식품에서는 수은 0.001, 납 0.36, 카드뮴 0.01, 비소 0.03 mg/kg이었다. 프로폴리스식품중 중금속 함량은 수은 0.013, 납 4.96, 카드뮴 0.01, 비소 0.13 mg/kg이었다. 칼슘함유식품중 우골분을 사용한 제품에서 납함량이 비교적 높게 검출되었다. 그러나 우골분을 사용한 제품에서도 납 함량의 차이가 많은 것으로 보아 원료 및 제조 가공과정에서 납이 오염될 수 있는 것으로 사료된다. 프로폴리스식품에서도 일부 제품에서 매우 높은 양의 납이 검출되었다. 사용한 건강보조식품중 카드뮴, 비소, 수은 함량은 일반 수산물 등에 함유되어 있는 것 보다 매우 낮은 수준으로 오염가능성은 거의 없는 것으로 판단된다. 우리나라 국민의 건강보조식품 등 식품을 통한 납 섭취량은 FAO/WHO에서 설정한 주간섭취허용량(PTWI) 보다 적게 섭취하고 있으나 일부 건강보조식품의 경우 비교적 높은 양의 납이 함유되어 있고 또한 여러 가지 건강보조식품을 함께 섭취하는 경우에는 많은 양의 납을 섭취할 수 있으므로 식품의 안전성 확보를 위해 기준설정이 필요한 것으로 사료된다. 따라서 본 연구결과를 토대로 Codex 방법에 따라 칼슘함유식품 3.0 mg/kg 이하, 키토산가공식품 2.0 mg/kg 이하, 프로폴리스식품 5.0 mg/kg 이하로 납 기준을 설정하였다.

문 헌

1. Kato, Y., Onishi, H. and Machida, Y. Biological fate of highly-succinylated N-succinyl-chitosan and antitumor characteristics of its water-soluble conjugate with mitomycin C at i.v. and i.p. administration into tumor-bearing mice. *Biol. Pharm. Bull.* 23: 1497-1503 (2000)
2. Tai, T.S., Sheu, W.H., Lee, W.J., Yao, H.T. and Chiang, M.T. Effect of chitosan on plasma lipoprotein concentrations in type 2 diabetic subjects with hypercholesterolemia. *Diabetes Care* 23: 1703-1704 (2000)
3. Gallaher, C.M., Munion, J., Hesslink, R. Jr, Wise, J. and Gallaher, D.D. Cholesterol reduction by glucomannan and chitosan is mediated by changes in cholesterol absorption and bile acid and fat

4. Tichy, J. and Novak, J. Detection of antimicrobials in bee products with activity against viridans *Streptococci*. *J. Altern. Complement. Med.* 6: 383-389 (2000)
5. Burdock, G.A. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis. *Food Chem. Toxicol.* 36: 347-363 (1998)
6. Koo, H., Rosalen, P.L., Cury, J.A., Ambrosano, G.M., Murata, R.M., Yatsuda R., Ikegaki M., Alencar S.M. and Park Y.K. Effect of a new variety of *Apis mellifera* propolis on mutans *Streptococci*. *Curr. Microbiol.* 41: 192-196 (2000)
7. Shakhhalili, Y., Murset, C., Meirim, I., Duruz, E., Guinchard, S., Cavadini, C. and Acheson, K. Calcium supplementation of chocolate: effect on cocoa butter digestibility and blood lipids in humans. *Am. J. Clin. Nutr.* 73: 246-252 (2001)
8. Tolvanen, J.P., Makynen, H., Wu, X., Hutri-Kahonen, N., Ruskoaho, H., Karjala, K. and Porsti, I. Effects of calcium and potassium supplements on arterial tone *in vitro* in spontaneously hypertensive rats. *Br. J. Pharmacol.* 124: 119-128 (1998)
9. Bourgoin, B.P., Evans, D.R., Cornett, J.R., Lingard, S.M. and Quattrone, A.J. Lead content in 70 brands of dietary calcium supplements. *Am. J. Public Health* 83: 1155-1160 (1993)
10. Ross, E.A., Szabo, N.J. and Tebbett, I.R. Lead content of calcium supplements. *J.A.M.A.* 284: 1425-1429 (2000)
11. Kim, M., Chang, M.I., Chung, S.Y., Sho, Y.S. and Hong, M.K. Trace metal contents in cereals, pulses and potatoes and their safety evaluations. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 364-368 (2000)
12. Sho, Y.S., Kim, J., Chung, S.Y., Kim, M. and Hong, M.K. Trace metal contents in fishes and shellfishes and their safety evaluations. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 549-554 (2000)
13. Chung, S.Y., Kim, M., Sho, Y.S., Won, K.P. and Hong, M.K. Trace metal contents in vegetables and their safety evaluations. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 32-36 (2001)
14. Korea Food and Drug Administration. 2000 Food Code Supplement p. 70-72 (2000)
15. WHO. Mercury. Environmental Health Criteria No. 1, WHO, Geneva, pp. 59-60 (1976)
16. Reilly, C. Metal Contamination of Food. Applied Science Publisher Ltd., London, pp.105-160 (1980)
17. WHO. Lead. Environmental Health Criteria No. 3, WHO, Geneva, pp. 30-40 (1977)
18. Boulous, F.M. and von Smolinski, A. Alert to users of calcium supplements as antihypertensive agents due to trace metal contaminants. *Am. J. Hypertension* 3: 137S-142S (1988)
19. Scelfo, G.M. and Flegal, A.R. Lead in calcium supplements. *Environ. Health Perspect.* 108: 309-19 (2000)
20. WHO. Cadmium. Environmental Health Criteria No. 134, WHO, Geneva (1992)
21. WHO. Arsenic. Environmental Health Criteria No. 18, WHO, Geneva, pp.43-50 (1989)
22. FAO. Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JECFA). ILSI, Geneva (1994)
23. Ministry of Health and Welfare. 1995 National Nutrition Survey Report (1997)
24. Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Food Additives and Contaminants. 31st session, Hague, Netherlands. Agenda 13; Methodology and principles for exposure assessment in the codex general standard for contaminants (CX/FAC 99/13) (1999)

(2001년 5월 28일 접수)