

국내 유통 음료류 중 유해중금속 함량

김미혜* · 이윤동 · 김은정 · 정소영 · 박성국 · 이종옥
식품의약품안전청 식품평가부

Heavy Metal Contents in Beverages Consumed in Korea

Meehye Kim*, Yun Dong Lee, Eun Joung Kim, So Young Chung,
Sung Kug Park and Jong Ok Lee

Department of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration

This study was conducted to examine the contents of heavy metals in beverages and to estimate their intakes. The contents of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), and tin (Sn) were determined in a total of 207 samples of beverages using atomic absorption spectrophotometer(AAS) and inductively coupled plasma spectrometer (ICP). Also a mercury analyzer was utilized for analysis of mercury. The values of heavy metals in beverages were as follows [min-max (mean), mg/kg]; Hg 0.0001-0.0025 (0.0004), As ND-0.0245 (0.0003), Pb ND-0.089 (0.004), Cd ND-0.006 (0.001), Sn ND-45.36 (1.97). Our results were similar to those reported by other countries. Our weekly intakes of heavy metals from beverages take 0.01%~0.06% of PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) established by FAO/WHO.

Key words: heavy metals, beverages, lead, cadmium, mercury

서 론

중금속은 화학적으로 비중 4.0 이상의 무거운 금속(납, 수은, 카드뮴 등)으로 체내 축적성이 높아 국민건강 측면에서 위해성 문제가 종종 논란이 되고 있다. 산업의 급속한 발달로 인해 대기, 수질, 토양 등이 오염됨에 따라 식품중의 중금속 오염우려도 날로 증대되고 있다. 이들 오염물질은 산업단지, 자동차 배기가스, 산업쓰레기 등을 통해 토양, 물, 대기 등으로 이행하여 최종적으로 식품에 축적된다⁽¹⁾. 이들 중금속 중 철, 아연, 구리, 망간 등은 인체에 필요한 물질이나, 납, 카드뮴, 수은 등은 생물체에 유해할 뿐만 아니라, 체내에서 대사되지 않고 축적되므로 주의를 기울여야 하며 국가적으로도 식품중에 규제치를 정하여 관리하고 있다⁽²⁾. 1974년 FAO/WHO 합동회의에서는 감시대상이 되는 화학적 오염물질(Chemical contaminant)중 특히 중금속 오염물질로서 수은, 납, 카드뮴, 비소 등을 우선 순위로 다루기 시작하면서, 세계 각국에서는 이러한 식품오염물질의 현황조사와 방지대책 수립에 관심을 갖기 시작하였다.

특히 UNEP(United Nations Environment Programme)에 의해 설립된 GEMS(Global Environment Monitoring System)의

일환인 FAO/WHO 합동 식품오염물질 모니터링사업은 세계 각국의 식품에 함유된 중금속 등 오염물질의 함량에 대한 자료를 수집, 평가하고 식품 중 오염물질의 기준설정을 위한 국제규격 작업을 지원하고 있다⁽³⁾.

우리나라 음료소비량은 건강에 대한 관심이 높아지면서 탄산음료는 약 8%, 주스 및 두유 등은 20%이상 급속히 증가하고 있다. 미국, 호주 등 외국에서는 음료류의 중금속 함량에 대한 자료가 있으나 우리나라는 총체적인 자료가 거의 없는 실정이다^(4,5).

따라서 본 연구에서는 음료류 제품의 중금속 함량을 조사하여, 외국의 모니터링 및 규격과 비교하고 음료류를 통한 중금속 섭취량에 대한 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

우리나라에서 유통되는 음료류 총 207건을 전국 시장 등에서 구입한 후 일정량을 시료로 사용하였다. 대상금속으로는 수은, 납, 카드뮴, 비소, 주석을 분석하였다. 중금속 분석에 사용된 시약은 미량금속분석용 특급시약을 사용하였으며, Hg 측정용 시약은 첨가제로서 무수 탄산나트륨(Nakari Chem. Ltd., Japan)과 수산화칼슘(Nakari Chem. Ltd., Japan)을 1:1 (w/w)로 혼합한 것과 무수 산화알루미늄(Nakari Chem. Ltd., Japan)을 800°C에서 2시간 가열처리한 후, 방냉하여 사용하였다. Pb, Cd, As, Sn 측정을 위한 전처리에는 황산(Dong

*Corresponding author : Meehye Kim, Dept. of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1672
Tel: 82-2-382-4892
E-mail: meehkim@kfda.go.kr

Table 1. Operating condition of mercury analyzer

Classification	Heating condition	Standard solution	Samples
Mode selector		1	2
	1st step	1 min	10 min
	2nd step	4 min	6 min
Additive		Unnecessary	M+S+M+B+M or B+S+B+M ^{1,2)}

¹⁾M; Sodium carbonate anhydrous; Calcium hydroxide = 1:1(w/w).

²⁾B; Aluminium oxide anhydrous, S; Sample,

Solid sample; M+S+M+B+M, Liquid sample; B+S+B+M.

Table 2. The operating condition of ICP and AAS

ICP		Element	AAS	
Classification	Condition		Classification	Condition
Wavelength (nm)	Cd: 214.438	Pb ¹⁾	Wavelength (nm)	283.3
	Sn: 283.999		Low slit (nm)	0.7
			Temperature (°C)	
			pyrolysis	900
			atomization	1600
Sample gas flow (L/min)	0.5	As ²⁾	Wavelength (nm)	193.7
Plasma gas flow (L/min)	11.0		Cell temperature (°C)	900
Auxiliary gas flow (L/min)	0.9		Carrier gas flow (L/min)	50

¹⁾Chemical modifier: 0.05 mg NH₄H₂PO₄+0.003 mg Mg(NO₃)₂.

²⁾Reductant: 0.4% NaBH₄ in 0.05% NaOH,

Carrier solution: 10%(v/v) HCl.

Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea) 및 질산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea)을 사용하였다. 또한 표준용액은 각 중금속의 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd., Japan)을 사용하여 Hg는 0.001% L-시스테인용액으로, As는 0.2% 질산, Pb는 0.2% 질산, Cd, Sn은 3% 질산 용액으로 희석하여 사용하였다. 증류수는 재증류 후 이온을 제거시킨 탈이온수를 사용하였다.

Hg 분석

수은함량은 Mercury analyzer(SP-3D, Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)⁶⁾으로 Table 1의 조건에서 측정하였다.

Pb, Cd, Sn, As 등 분석

일정량의 시료를 담은 킬달플라스크를 가온하여 시료용액을 증발시켜 약 20 mL로 농축시킨 후에 질산 50 mL, 황산 5 mL를 넣어 하루 방치한 후 습식분해 하였다. 전처리된 시험용액은 Table 2의 조건에 따라 Cd, Sn은 inductively coupled plasma spectrometer(ICP; Model MX2, GBC Co., Australia)로, Pb은 graphite-atomic absorption spectrophotometer(AAS; Model 5100 ZL, Model FIAS 400, Perkin Elmer Co., USA)로, As는 hydride-atomic absorption spectrophotometer(AAS)로 측정하였다.

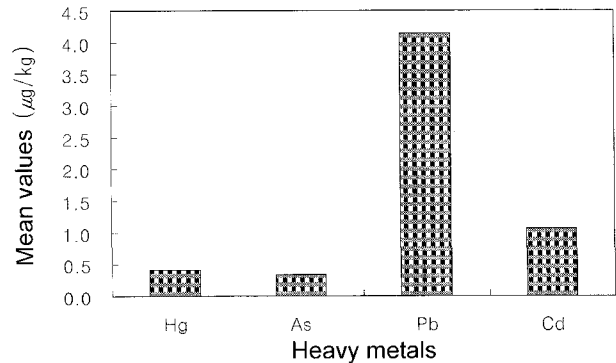


Fig. 1. Hg, As, Pb and Cd in beverages consumed in Korea.

결과 및 고찰

음료류 중 중금속 함량

전체 음료류에 대한 수은, 납 등 중금속 평균함량을 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 음료류의 평균 수은과 비소 함량은 0.3~0.4 µg/kg이었고, 카드뮴의 평균함량은 약 1 µg/kg이었으며 납 평균함량은 약 4 µg/kg으로 가장 높게 나타났다. 이는 다른 연구자들이 보고한 음료 중 납 (약 10 µg/kg) 과 카드뮴 (약 3 µg/kg) 함량보다 낮았다^(7,8).

음료류 총 207건에 대해 식품공전상 유형별로 분류하여 분

Table 3. Range and mean values of Pb, Cd, Hg & As in various beverages consumed in Korea

(Unit: $\mu\text{g}/\text{kg}^{11}$)

Samples	No. of samples	Metals	Mean value	Minimum value	Maximum value
Fruit and Vegetable juices	79	Pb	4.11	ND	89.33
		Cd	1.78	ND	63.83
		Hg	0.40	0.10	1.40
		As	0.59	ND ²⁾	24.51
Carbonated beverage	46	Pb	1.27	ND	7.13
		Cd	0.14	ND	2.48
		Hg	0.40	0.10	0.80
		As	0.19	ND	1.78
Soy milk	14	Pb	19.30	4.24	49.65
		Cd	2.19	ND	6.93
		Hg	0.46	0.30	0.60
		As	0.01	ND	0.11
Fermented beverage	11	Pb	1.31	ND	2.60
		Cd	0.17	ND	1.09
		Hg	0.58	0.20	2.50
		As	0.09	ND	0.52
Powder beverage	7	Pb	7.54	ND	29.52
		Cd	3.83	ND	9.87
		Hg	0.76	0.59	0.97
		As	ND	ND	ND
Other beverages	50	Pb	2.72	ND	27.05
		Cd	0.24	ND	2.38
		Hg	0.36	0.10	0.70
		As	0.26	ND	1.80
Total	207	Pb	4.14	ND	89.33
		Cd	1.06	ND	63.83
		Hg	0.42	0.10	2.50
		As	0.34	ND	24.51

¹⁾All data were expressed per wet weight except powder beverage.²⁾ND: Hg <0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Pb <1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd and As <0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

석한 수은, 납 등 중금속 함량은 Table 3에 나타나 있다. 납은 인체 유해한 축적독성이 강한 중금속으로 자연계에 널리 분포되어 있다. 납은 신경, 평활근장애와 적혈구중의 헤모글로빈을 감소시켜 빈혈을 유발하는 금속으로 알려져 있으며 급성독성증상은 헤모글로빈으로 인한 빈혈, 산통, 뇌손상, 마비, 신장장애 등이 있으며 만성증상은 창백한 피부, 두통, 식욕감퇴 등을 일으킨다⁽⁹⁾. 본 연구결과 납 평균함량은 두유류에서 약 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 높게 나타났다. 또한 과일·채소류 음료 중 납 함량은 약 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났으며 이는 다른 연구자들의 연구결과(5~12 $\mu\text{g}/\text{kg}$)와 비교해 비슷하였다^(4,5,10-15). 그러나 Onianwa등 다른 연구자들은 음료 중 납 함량을 100~800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 매우 높게 보고하였다⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. 또한 본연구 결과 음료 중 납함량은 현행 식품공전 기준치인 0.3 mg/kg이하에 비해 매우 낮게 나타났다. 본 연구에서 사용된 탄산음료의 납 함량은 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 Tahvoneni이 보고한 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 과 비슷하였다⁽¹⁰⁾. 그러나 Paolo등은 탄산음료의 납 함량이 1040 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 매우 높게 들어있음을 보고하였다⁽¹⁷⁾.

카드뮴은 신장독성을 일으키며 초기증상은 뇨로 단백질이 배설, 골조직에서는 칼슘과 인 대사의 불균형을 초래하여 골

다공증과 골연화증을 일으키며 비장의 기능장애, 고혈압, 간장손실, 폐손상, 기형발생, 뼈손상 등을 일으킨다⁽²⁰⁾. 본 연구결과 카드뮴은 분말음료에서 약 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높게 검출되었으나 수분함량을 보정하면 두유류 중 카드뮴 함량이 2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 캐나다에서는 콩으로 만든 두유를 먹은 유아들이 모유나 우유를 먹는 유아들보다 카드뮴 섭취량이 유의적으로 높았음을 보고하였으며 유아들의 두유 섭취량에 신중해야 한다고 제안하였다⁽²¹⁾. 또한 과일·채소류 음료의 카드뮴 함량이 약 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 나타났으며 이는 다른 나라에서 보고된 연구결과(1~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)와 비슷하였다. 본 연구에 사용된 음료제품은 카드뮴함량은 현행 식품공전의 기준치인 0.1 mg/kg와 비교해 매우 낮게 나타났다^(4,5).

수은의 중독증상은 만성시 입·잇몸에 염증, 신장손상, 경련, 신경과민, 중추·말초신경계에 영향, 빈혈 등을 일으키며 급성중독시 혈설사, 심한오심, 구토, 복부통증, 신장손상 등을 일으키는 것으로 알려져 있다⁽²²⁾. 본 연구결과 수은함량은 분말음료에서 약 평균 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높았으며 이는 낮은 수분함량에 기인된 것으로 사료된다. 과일·채소류 음료 중

Table 4. Range and mean values of Sn in canned beverages consumed in Korea

(Unit: µg/kg)

Samples	No. of samples	Mean value	Minimum value	Maximum value
Fruit and Vegetable juices	30	3858.78	ND ¹⁾	45356.33
Carbonated beverage	17	131.13	ND	1682.33
Soymilk	1	55.48	55.48	55.48
Other beverages	13	33.31	ND	162.53
Total	61	1973.23	ND	45356.33

¹⁾ND: Sn <1 µg/kg.

Table 5. Average weekly intakes of heavy metals from beverages

Elements	Mean concentration (µg/kg)	Total weekly intake (µg/kg b.w)	PTWI (µg/kg b.w)	% PTWI
Hg	0.42	0.002	5.0	0.04
Pb	4.14	0.017	25.0	0.01
Cd	1.06	0.004	7.0	0.06

평균 수은 함량은 0.4 µg/kg으로 나타났으며 이는 다른 나라에서 보고된 연구결과 5~10 µg/kg에 비해 매우 낮은 수준을 나타냈다^(4,5).

비소는 과일·채소류 음료 및 탄산음료에서 0.6 µg/kg으로 다른 음료류에 비해 비교적 높게 검출되었다. 이는 다른 나라에서 보고된 연구결과 7~9 µg/kg에 비해 매우 낮았다^(4,5).

캔 음료류 중 주석 함량은 Table 4에 나타나 있다. 여러 종류의 캔 음료류 중 복숭아 음료류의 캔에서 기준치(150 mg/kg이하)보다는 낮으나 다른 음료류에 비해 최대 약 45 mg/kg의 주석이 검출되었다. 이는 주석 함량이 높게 나온 음료의 캔은 주로 강철판에 주석으로 도금한 캔이었으며, 주석 함량이 낮은 음료의 캔은 주석으로 도금된 캔에 락카피막으로 코팅된 주석캔인 것으로 나타나 용기에서 주석이 용출되는 것으로 사료된다. Ratana-ohpas등의 연구에 의하면 쥬스류 캔 음료의 경우 주석이 평균 44~77 mg/L 검출되었으며⁽²³⁾, 이 등의 연구에 의하면 저장 중 또는 캔을 개봉한 후 주석의 농도가 증가하므로 유통기간 중이나 개봉 후에 각별한 주의가 요구된다고 보고하였다⁽²⁴⁾.

음료류를 통한 중금속의 주간 섭취량

우리나라 국민의 음료 섭취량은 '98 국민영양조사 결과보고서에⁽²⁵⁾ 따르면 1인 1일당 36.7g로 본 조사에서 얻어진 음료류 중 중금속 평균 함량을 토대로 주간 섭취량을 Table 6에 산출하였다. 우리나라에서 유통되는 음료류로부터 섭취하는 중금속함량은 FAO/WHO에서 설정된 잠정 주간섭취허용량인 PTWI(Provisional Tolerable Weekly Intake)와 비교시 수은 0.04%, 납 0.008%, 카드뮴 0.06%로서 매우 낮게 나타났다.

Galal-Gorcher의 연구에 의하면 음료는 많은 양을 소비하기 때문에 납 섭취에 크게 영향을 끼칠 수 있다고 보고하였으나⁽²⁶⁾ 우리나라 국민의 일일 음료 섭취량은 외국에 비해 (148 g/day) 낮아 현재로서는 음료를 통한 납 섭취량은 전체 납 섭취량에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 국내 유통되고 있는 207건의 음료류에 대하여 납, 카드뮴, 비소, 주석함량은 습식분해 후 유도결합플라즈마분광기(ICP), 원자흡광광도계(AAS)를 사용하여 분석하였으며 수은함량은 수은분석기 등을 이용하여 측정하였다. 그 결과는 다음과 같다 [단위: min-max(mean), mg/kg]; Hg 0.0001-0.0025(0.0004), As 불검출-0.0245(0.0003), Pb 불검출-0.089(0.004), Cd 불검출-0.006(0.001), Sn 불검출-45.36(1.97). 본 조사결과 우리나라에서 유통되고 있는 음료류 중 납 등 중금속 함량은 외국의 모니터링 결과와 유사하였다. 또한 우리나라 국민이 음료를 통한 중금속 섭취량은 FAO/WHO에서 설정한 잠정주간섭취허용량의 약 0.01~0.06% 이하로 매우 낮았다.

문 헌

- Lee, S.J. and Kim, M.J. Heavy metal exclusion and neutralize a poison of green tea, oolong tea, black tea from Korea. Food Sci. Ind. 28: 17-28 (1995)
- Somer, E. Toxic potential of trace metals in foods - A review. J. Food Sci. 39: 215-217 (1974)
- UNEP/FAO/WHO. The Contamination of Food. UNEP, Nairobi (1992)
- U.S. FDA. Total Diet Study. Food & Drug Administration, USA (1999)
- ANZFA. The Australian Market Basket Survey. Australia New Zealand Food Authority, Australia (1996)
- KFDA. The general method, pp. 13-15. In: Food Code. Seoul, Korea (2000)
- Adriano, D. Trace metals in the terrestrial environment. Verlag Spiegler, New York, USA (1984)
- Roberte, W.D. and Arthur, D.M. Survey of lead, cadmium, fluoride, nickel, and cobalt in food composites and estimation of dietary intakes of these elements by Canadians in 1986-1988. J. AOAC Int. 78: 897-909 (1995)
- WHO. Environmental Health Criteria 3 - Lead, pp. 44-54. WHO (1997)

10. Tahvonen, R. Lead and cadmium in beverages consumed in Finland. *Food Addit. Contamin.* 4: 446-450 (1998)
11. Varo, P., Nuurtamo, M., Saari, E., and Koivisto, P. Mineral element composition of Finnish foods. IX. beverage, confectioneries, sugar and condiments. *Acta Agric. Scandinavica* 22: 126-139 (1980)
12. Jorhem, L., Mattson, P. and Storch, S. Lead, cadmium, zinc and certain other metals in foods on the Swedish market. *Var Foda* 36: 135-208 (1984)
13. Gunderson, E.L. FDA Total Diet Study. April 1982-April 1984. Dietary intakes of pesticides, selected elements, and other chemicals. AOAC Source Document No.1 (Arlington: AOAC) (1987)
14. Dabeka, R.W. and McKenzie, A.D. Total diet study of lead and cadmium in food composites: preliminary investigations. *J. AOAC Int.* 75: 386-394 (1992)
15. Pedersen, G.A., Mortensen, G.K., and Larsen, E.H. Beverages as a source of toxic trace element intake. *Food Addit. Contamin.* 11: 351-363 (1994)
16. Onianwa, P.C., Adetola, I.G., Iwegbue, C.M.A., Ojo, M.F. and Tella, O.O. Trace heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks. *Food Chem.* 66: 275-279 (1999)
17. Paolo, B. and Maurizio, C. Simultaneous determination of copper, lead and zinc in wine by differential pulse polarography. *Analyst* 107: 271-280 (1978)
18. Al-Swaidan, H.M. Analysis of fruit juice by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Determination of tin, iron, lead. *Anal. Letters* 21: 1469-1475 (1988)
19. Contreraslopez, A., Llanaza, C.A. and Santamaria, D.P. Metal content of apple juice for cider in Asturias (Spain). *Afinidad* 44: 501-503 (1987)
20. Chung, A.H. and Kim, D.J. Content of the trace metals in the grain and beans. *Report of S. I. H. E.* 35: 159-166 (1999)
21. Dabeka, R.W. and McKenzie, A.D. Lead and cadmium levels in commercial infant food and dietary intake by infants 0-1 year old. *Food Addit. Contamin.* 5: 333-342 (1988)
22. Fribery, L. and Nordberg, G.F. A toxicological and epidemiological appraisal in: Miller, M. W. and Clarkson, T. W. ed. *Mercury, mercurials and mercaptans*, G.C. Thomas. 5 (1973)
23. Ratana-ohpas, R., Kanatharana, P., Ratana-ohpas, W. and Kongsawasdi, W. Determination of tin in canned fruit juices by stripping potentiometry. *Analytica Chimica Acta* 333: 115-118 (1996)
24. Lee, H.S. and Lee, S.R. Heavy metal content and its change in open storage of canned orange juice. *J. Korean Food Sci. Technol.* 25: 165-170 (1993)
25. Korean Ministry of Health & Welfare. 1999 National health · Nutrition survey report - Seasonal Nutrition survey (1999)
26. Galal-Gorchev, H. Dietary intake, levels in food and estimated intake of lead, cadmium, and mercury. *Food Addit. Contamin.* 10: 115-128 (1993)

(2002년 10월 15일 접수; 2003년 6월 4일 채택)