

국내유통 과일류 중 유해중금속 함량

김미혜* · 김정수¹ · 소유섭¹ · 정소영¹ · 이종옥¹

식품의약품안전청 국립독성연구원 위해성연구부, ¹식품의약품안전청 식품안전평가부

Contents of Toxic Metals in Fruits Available on Korean Markets

Meehye Kim*, Jungsoo Kim¹, You-Sub Sho¹, So-Young Chung¹, and Jong Ok Lee¹

Department of Risk Analysis, National Institute of Toxicological Research, Korea Food and Drug Administration

¹Department of Food Safety Evaluation, Korea Food and Drug Administration

There are few studies on toxic metals in fruits. Therefore, we examined contents of toxic metals in fruits (n = 386) available in Korean markets. The samples were digested with acids, then analyzed by inductively coupled plasma spectrometer (ICP) or atomic absorption spectrophotometer (AAS) for lead (Pb), cadmium (Cd), and arsenic (As). The contents of mercury (Hg) were also determined using a mercury analyzer. Contents of toxic metals in fruits were as follows [minimum-maximum (mean), mg/kg]; Hg 0.0001-0.019 (0.001), Pb 0.001-0.410 (0.013), Cd 0.001-0.035 (0.006), and As 0.001-0.210 (0.017). Our results showed that metal contents in fruits in Korean markets were similar to those reported in other countries. Average weekly intakes of Hg, Pb, and Cd from fruits are about 1-2% of Provisional Tolerable Weekly Intakes (PTWI) set by FAO/WHO Joint Food Additive and Contaminants Committee for safety evaluation.

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

서 론

식품의 중금속 오염은 식품의 생산, 가공과정 등에서 우발적으로 일어나기도 하지만, 대부분 오염된 물과 토양에서, 또는 대기 오염이 심한 지역에서 재배되는 농작물에서 일어난다(1,2). 미량금속은 오염원이 매우 다양하며 농산물이나 인간에게 이행되었을 때 자연적 또는 인위적 방법으로 쉽게 분해되지 않고 축적된다(3,4). 우리 체내에 들어온 모든 금속이 그대로 축적되는 것은 아니며, 식품에 의해 섭취된 실제 흡수량은 섭취 식품의 종류에 좌우되고, 건강상태, 유전적인 상태 등에 따라 달라지며 심각한 건강상 위해를 끼칠 수도 있다(2,5,6).

2001년 국민건강·영양조사(7)에 의하면 우리 국민의 1일 식품 섭취량은 약 1,100 g으로 주요 식품 섭취량은 곡류 310.5 g (23.6%), 채소류 290.8 g(22.1%), 과일류 207.4 g(15.8%), 음료 및 주류 112.7 g(8.6%), 육류 91.7 g(7.0%), 우유 및 유제품 84.6 g (6.4%), 어패류 64.1 g(4.9%), 두류 31.6 g(2.4%), 조미료류 31.2 g (2.4%), 서류 26.5 g(2.0%), 난류 21.1 g(1.6%) 순으로 과일류의 섭취 비율이 높은 편이므로 중금속 함량에 대한 자료의 확보

가 중요하나 이에 관한 연구가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 국민이 많이 섭취하고 있는 과일류 중 중금속 함량을 조사하여 안전성을 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

우리나라 각 지역에서 유통되는 과일류 9종(딸기, 참외, 복숭아, 사과, 수박, 포도, 감, 귤, 배) 386건을 전국(서울, 경기도, 강원도, 충청남·북도, 경상남·북도, 전라남·북도)의 주요 시장과 백화점 등에서 구입한 후 일정량을 취하여 시료로 사용하였다. 수집한 과일류는 외피를 깨끗이 닦고 물로 깨끗이 씻은 다음 절단하여 균질기(ULTRA-TURRAX T 50, Janke & Kunkel GmbH Co., Germany)로 갈아 균질화한 후 냉동 보관하여 분석에 사용하였다.

수은(Hg) 분석

수은 표준용액은 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd., Osaka, Japan)을 사용하여 0.001% L-cysteine 용액으로 희석하여 사용하였다. 수은 측정용 첨가제로 사용된 sodium carbonate anhydrous:calcium hydroxide 혼합물(1:1, w/w, 첨가제 M, Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)과 aluminum oxide anhydrous(첨가제 B, Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)는 800°C에서 2시간 가열처리한 후, 방냉하여 사용하였다. 시료 중 수은 함량은 첨가제 M, 시료, 첨가제 M, B, M의

*Corresponding author: Meehye Kim, Department of Risk Analysis, National Institute of Toxicological Research, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyeong-gu, Seoul 122-704, Korea

Tel: 82-2-380-1783

Fax: 82-2-380-1786

E-mail: meehkim@kfda.go.kr

순으로 아래쪽부터 담아 가열기화금아말감법(combustion gold amalgamation method)(8)에 의거하여 Mercury analyzer(model SP-3D, Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 Table 1의 조건에서 분석하였다.

납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As) 분석

납, 카드뮴, 비소 측정용 시약으로 sulfuric acid(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea) 및 nitric acid(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)를 사용하였다. 중금속 표준 용액은 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd., Osaka, Japan)을 사용하여 6% 황산용액으로 희석하여 사용하였다. 시료 약 150 g을 정확히 정량하여 질산 25 mL, 황산 5 mL와 같이 킬달플라스크에 넣어 하루 동안 방치한 후, 질산 및 황산으로 습식분해하여 시험용액을 조제하였다. 시료 중 납, 카드뮴 등 중금속 함량은 Table 2의 조건에 따라 ICP(Model 710, Labtest Equipment Co., Australia) 및 AAS(Model 2380, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 측정하였다.

분석정도관리(A analytical quality assurance: AQA)

분석결과에 대한 정확성 및 신뢰도를 국제적으로 인정받기 위해 영국 환경식품부(Department for Environment Food and Rural Affairs)의 CSL(Central Science Laboratory)에서 운영하는 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme) 국제 정도관리 프로그램에 참가하여 납 등 중금속 분석에서 우수한 결과를 얻었다(9).

결과 및 고찰

수은(Hg) 함량

수은은 식품에 미량 존재하나 유기수은의 경우 중추신경계 손상을 일으키는 신경독이다. 수은의 중독증상은 지체장애, 기능장애, 경련, 시야협착, 실명 등으로 심하면 사망에 이르기다 한다(2). 우리나라에서 생산된 과일류 중 수은 평균함량은 0.001 mg/kg으로 딸기(0.005 mg/kg)를 제외한 모든 과일에서 0.001 mg/kg으로 나타났다. 일본의 경우 귤 중 수은 함량은 0.0001 mg/kg 이하, 딸기와 사과 중 수은 함량은 0.0001 mg/kg으로 다소 낮았으나(1) 영국의 과일 중 수은 함량은 0.001 mg/kg으로 본 연구 결과와 유사한 것으로 나타났다(10).

납(Pb) 함량

국내 과일류 중 납, 카드뮴, 비소 함량은 Table 3에 나타나 있다. 납은 차체, 건축자재, 축전지, 도료, 살충제, 배관 등에 널리 사용되며 납의 중독증상으로는 헤모글로빈 합성 저해 및 적혈구 수명 단축으로 인한 빈혈, 식욕부진, 소화불량, 뇌신경장애 등이 알려져 있다(2). 국내 과일류 중 납 평균함량은 0.013 mg/kg으로 복숭아와 참외 중 납 함량이 각각 0.024 mg/kg, 0.022 mg/kg으로 가장 높았다. 과일별 납 평균함량을 살펴보면 수박은 0.009 mg/kg으로 호주(0.01 mg/kg)(11)와, 복숭아는 0.024 mg/kg으로 캐나다(0.02 mg/kg)(12)와, 그리고 감은 0.015 mg/kg으로 일본(13)(0.03 mg/kg)과 비슷한 수준이었고, 배는 0.007 mg/kg으로 호주(0.01 mg/kg)나 캐나다, 일본(0.02 mg/kg)의 결과와

Table 1. The operating condition of mercury analyzer

Classification	Heating condition	Standard solution (1 µg/mL)	Samples
Sample amount	20, 40, 60, 80 µL	100 mg	
Mode selector		1	2
	1st step	1 min	10 min
	2nd step	4 min	6 min
Additive		Unnecessary	M + S + M + B + M ¹⁾
Washing liquid		Distilled deionized water	
Measuring range		200 ng	
Combustion gas flow		0.5 L/min	
Carrier gas flow		0.3 L/min	

¹⁾M: sodium carbonate (anhydrous): calcium hydroxide = 1 : 1 (w/w), B: aluminium oxide, S: sample.

Table 2. The operating conditions of ICP and AAS

ICP			AAS		
Element	Classification	Condition	Element	Classification	Condition
Cd	Wavelength (nm)	214.438	Pb ¹⁾	Wavelength (nm)	283.3
	Sample gas flow (L/min)	0.5		Low slit (nm)	0.7
	Plasma gas flow (L/min)	11.0		Temperature (°C)	900
	Auxiliary gas flow (L/min)	0.85		Atomization	11600
As ²⁾	Wavelength (nm)		As ²⁾	Wavelength (nm)	193.7
	Cell temperature (°C)			Cell temperature (°C)	900
	Carrier gas flow (L/min)			Carrier gas flow (L/min)	50

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

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

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

Table 3. Contents of heavy metals in fruits available in Korea

(unit: mg/kg)

Foods	Number of samples	Hg	Pb	Cd	As
Peach	58	0.001 (0.0002-0.003) ¹⁾	0.024 (0.001-0.092)	0.009 (0.003-0.023)	0.009 (0.001-0.029)
Apple	58	0.001 (0.0002-0.003)	0.015 (0.002-0.410)	0.004 (0.001-0.011)	0.019 (0.002-0.066)
Watermelon	38	0.001 (0.0004-0.001)	0.009 (0.003-0.021)	0.004 (0.001-0.011)	0.013 (0.002-0.210)
Grape	38	0.001 (0.0003-0.002)	0.020 (0.006-0.061)	0.010 (0.002-0.024)	0.015 (0.004-0.036)
Strawberry	20	0.005 (0.0002-0.019)	0.017 (0.001-0.028)	0.014 (0.004-0.035)	0.010 (0.001-0.017)
Persimmon	58	0.001 (0.0001-0.007)	0.015 (0.001-0.058)	0.005 (0.001-0.016)	0.035 (0.001-0.165)
Chinese melon	20	0.001 (0.0001-0.002)	0.022 (0.001-0.055)	0.013 (0.008-0.023)	0.013 (0.003-0.053)
Citrus unshiu	58	0.001 (0.0001-0.007)	0.009 (0.002-0.024)	0.005 (0.001-0.021)	0.019 (0.001-0.046)
Pear	38	0.001 (0.0002-0.008)	0.007 (0.001-0.021)	0.007 (0.002-0.013)	0.017 (0.001-0.054)
Total	386	0.001 (0.0001-0.019)	0.013 (0.001-0.410)	0.006 (0.001-0.035)	0.017 (0.001-0.210)

¹⁾The values express mean (minimum-maximum).

Table 4. Comparison of average weekly intakes of heavy metals from fruits with PTWI established by FAO/WHO

	Mean concentration of metal in fruits (mg/kg)	Weekly metal intakes from fruits (µg/kg body weight)	PTWI(18) (µg/kg body weight)	% PTWI
Hg	0.001	0.024	5.0	0.5
Pb	0.013	0.315	25.0	1.3
Cd	0.006	0.145	7.0	2.1

비슷하였다. 포도는 0.020 mg/kg으로 호주(0.012 mg/kg), 캐나다(0.01 mg/kg), 일본(0.04 mg/kg)의 결과와 비슷하였고 사과는 0.015 mg/kg으로 캐나다(0.018 mg/kg), 일본(0.03 mg/kg)의 결과와 비슷한 것으로 조사되었다. 귤은 0.009 mg/kg으로 일본(0.06 mg/kg)보다 다소 낮게 나타났으며, 딸기는 0.017 mg/kg으로 캐나다(0.01 mg/kg)와는 유사하나 스페인(14)의 딸기 중 납 함량(0.380 mg/kg)과 비교해 볼 때 본 연구 결과가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다.

카드뮴(Cd) 함량

카드뮴은 많은 식품에 미량 존재하나 적은 양으로도 독성을 나타내며 유기산에 쉽게 녹아 산성식품과 접촉하면 쉽게 용출된다. 카드뮴 섭취 시 오심, 구토, 복통, 두통 및 단백뇨를 일으키며 장기간 노출시 빈혈, 골소실 및 결절 등의 증상이 나타난다(2). 국내 과일류 중 카드뮴 평균함량은 0.006 mg/kg으로 모든 과일에서 0.015 mg/kg 미만으로 나타났다. 과일별 카드뮴 평균함량을 살펴보면 복숭아는 0.009 mg/kg으로 캐나다(0.003 mg/kg)(12), 그리스(0.003 mg/kg)(15)와, 귤은 0.005 mg/kg으로 일본(0.009 mg/kg)(13)과 비슷한 수준이었고 수박은 0.004 mg/kg으로 호주(0.003 g/kg)(11), 그리스(0.0004 mg/kg)와, 감은 0.005 mg/kg으로 일본(0.01 mg/kg)과 비슷한 수준이었다. 배는 0.007 mg/kg으로 호주(0.011 mg/kg)와 비슷하지만 캐나다(0.002 mg/kg), 일본(0.002 mg/kg)의 결과보다 다소 높게 나타났다. 포도는 0.010 mg/kg으로 호주(0.003 mg/kg)나 일본(0.003 mg/kg), 캐나다(0.001 mg/kg)의 결과보다 다소 높은 것으로 나타났다. 사과는 0.004 mg/kg으로 캐나다(0.0008 mg/kg), 일본(0.001 mg/kg), 그리스(0.0003 mg/kg)의 결과보다 다소 높았으며 딸기는 0.014 mg/kg으로 캐나다(0.011 mg/kg)와는 유사하나 그리스의 딸기 중 납 함량(0.002 mg/kg)과 비교해 볼 때 본 연구 결과가 다소 높은 것으로 조사되었다.

비소(As) 함량

비소는 섭취 시 구토, 혈뇨성 설사를 일으키고 장기간 노출

시 식욕부진, 체중감소, 안면부종, 폐색성 황달, 신경염이나 피부각화증을 유발하며 심하면 피부암이나 폐암, 위장관암이 나타날 수도 있다(2). 국내 과일류 중 비소 평균함량은 0.017 mg/kg으로 대부분의 과일에서는 0.01-0.02 mg/kg이었으나 감 중 비소 함량은 0.035 mg/kg으로 다른 과일에 비해 다소 높은 것으로 나타났다. 본 연구 결과는 영국(10)의 과일 중 비소 함량(0.0014 mg/kg)이나 캐나다(16)의 과일 중 비소 함량(복숭아, 사과, 포도, 배 0.005 mg/kg 미만, 딸기 0.0097 mg/kg)과 비교해 볼 때 다소 높거나 유사한 수준이었다.

과일류를 통한 유해중금속의 주간 섭취량

우리나라 국민의 과일류 섭취량은 2001년 국민건강·영양조사(7)에 의하면 1인 1일당 207.4 g으로 이 값과 본 조사에서 얻어진 과일류 중 중금속 평균함량을 토대로 주간섭취량을 산출하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 우리나라에서 유통되는 과일류로부터 섭취하는 수은, 납, 카드뮴 등 유해중금속의 양은 FAO/WHO에서 설정된 잠정 주간섭취허용량인 Provisional Tolerable Weekly Intake(PTWI)(18)와 비교 시 수은 0.5%, 납 1.3%, 카드뮴 2.1%로 낮은 수준이었다. 식품을 통한 비소 섭취량에 대한 안전성 평가는 독성이 강한 무기비소에 대해서만 체중 kg당 15 µg으로 정해져 있어(18) 본 연구에서는 총비소 함량을 조사한 것으로 과일류 중 비소의 안전성 평가를 할 수 없었으나 식품에 존재하는 비소의 대부분은 유기비소인 것으로 알려져 있는 것을 감안하면(19) 일반식품을 통한 비소의 위해성은 문제되지 않을 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 우리나라에서 유통되는 과일류 중 유해중금속 함량을 파악하여 각국의 모니터링 및 기준과 비교함으로써 안전성을 평가하고자 하였다. 9종(386건)의 과일류에 대하여 4개 금속(Hg, Pb, Cd, As) 함량을 수은은 Mercury Analyzer로 납, 카드뮴, 비소는 습식분해 후 ICP 및 AAS로 분석하였다. 본 연구

결과로부터 알아 낸 국내에서 유통되는 과일류 중 유해중금속 평균함량은 Hg 0.001 mg/kg, Pb 0.013 mg/kg, Cd 0.006 mg/kg, As 0.017 mg/kg으로 외국에서 보고된 결과와 유사한 수준이었다. 또한 우리나라 국민이 과일류를 통해 섭취하는 수은, 납, 카드뮴 등 유해중금속량은 FAO/WHO에서 설정한 잠정주간섭취허용량(PTWI)의 약 1-2% 수준으로 낮게 나타났다.

문 헌

1. Tanaka T, Aoki Y, Tamase K, Umoto F, Ohbayashi H, Sasaki M. Improved methods for determination of total mercury and its application to vegetables and fruit in markets. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 33: 359-364 (1992)
2. Reilly C. *Metal Contamination of Food*. Blackwell Science, Oxford, UK (2002)
3. Suh YS, Mun HH, Kim IK, Kim HY, Jun SH, Ji DH. A study on the natural contents of heavy metals in soil. *Rep. Natl. Inst. Environ. Res. Korea* 4: 189-198 (1982)
4. Kim SJ, Ryang HS. Studies on the heavy metals in paddy rice and soils in Janghang smelter. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 18: 336-347 (1985)
5. Rhu HI, Suh YS, Jun SH, Lee MH, Yu SJ, Hur SN, Kim SY. A study on the natural contents of heavy metals in paddy soil and brown rice in Korea. *Rep. Natl. Inst. Environ. Res. Korea* 10: 155-163 (1988)
6. Rhu HI, Kim IK, Kim HY, Jun SH. Survey on the contamination of the hazardous substances in the agricultural land and the agricultural products. *Rep. Natl. Inst. Environ. Res. Korea* 8: 231-240 (1986)
7. Ministry of Health and Welfare. Report on 2001 National Health and Nutrition Survey-Nutrition Survey I. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2002)
8. Korea Food and Drug Administration. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea (2002)
9. FAPAS. Trace Elements Series VII(23)-Report to Participants in Food Analysis Performance Assessment Scheme. The Food Analysis Performance Assessment Scheme, Seoul, Korea (1999)
10. Ysart G, Miller P, Croasdale M, Crews H, Robb P, Baxter M, de L'Argy C, Harrison N. 1997 UK total diet study-dietary exposures to aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. *Food Addit. Contam.* 17: 775-786 (2000)
11. Australia Food Authority. The 1992 Australian Market Basket Survey-a Total Diet Survey of Pesticides and Contaminants. Australia Food Authority, Sydney, Australia (1992)
12. Dabeka RW, McKenzie AD. Total diet study of lead and cadmium in food composites: Preliminary investigations. *J. AOAC Int.* 75: 386-394 (1992)
13. Ikebe K, Nishimune T, Tanaka R. Contents of 17 metal elements in food determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (vegetables, fruits, potatoes and fungi). *J. Food Hyg. Soc. Japan* 31: 382-393 (1990)
14. Cabrera C, Lorenzo ML, Lopez MC. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium, copper, iron, lead, and selenium in fruit slurry: Analytical application to nutritional and toxicological quality control. *J. AOAC Int.* 78: 1061-1067 (1995)
15. Karavoltos S, Sakellari A, Dimopoulos M, Dasenakis M, Scoulios M. Cadmium content in foodstuffs from the Greek market. *Food Addit. Contam.* 19: 954-962 (2002)
16. Dabeka RW, McKenzie AD, Lacroix GMA, Cleroux C, Bowe S, Graham RA, Conacher HBS. Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by Canadian adults and children. *J. AOAC Int.* 76: 14-25 (1993)
17. Terrés C, Navarro M, Martín-Lagos F, Giménez R, López H, López MC. Zinc levels in foods from southeastern Spain: relationship to daily dietary intake. *Food Addit. Contam.* 18: 687-695 (2001)
18. Food and Agriculture Organization. Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). ILSI, Geneva, Switzerland (1994)
19. Weiler RR. Report of Ministry of the Environment No. 87-48-45000-057. Ministry of the Environment, Toronto, Canada (1987)

(2004년 1월 3일 접수; 2004년 5월 13일 채택)