

국내 유통 두부류 및 묵류 중 중금속 함량

김미혜* · 이윤동¹ · 박효정¹ · 박성국¹ · 이종옥¹

식품의약품안전청 국립독성연구원 위해성연구부, 식품의약품안전청¹

Contents of Heavy Metals in Soybean Curd and Starch Jelly Consumed in Korea

Meehye Kim*, Yun Dong Lee¹, Hyo Jung Park¹, Sung Kug Park¹, and Jong Ok Lee¹

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

¹Korea Food and Drug Administration

Contents of heavy metals [mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), and arsenic (As)] in 218 samples including soybean curds ($n = 138$), processed bean curds ($n = 37$), starch jellies ($n = 33$), and mixed starch jellies ($n = 10$) were determined using mercury analyzer, atomic absorption spectrophotometer (AAS) or inductively coupled plasma spectrometer (ICP). Ranges and means of heavy metals in soybean curds and starch jellies were as follows [min-max (mean) values]: soybean curds - Hg 0.1-8.2 (0.3), Pb not detectable (ND)-203.9(23.3), Cd ND-46.0 (8.1), and As ND-61.3 (0.7) $\mu\text{g}/\text{kg}$, starch jellies - Hg 0.1-1.3 (0.3) $\mu\text{g}/\text{kg}$, Pb ND-90.2 (22.4) $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd ND-31.0 (3.7), and As ND-23.6 (1.1) $\mu\text{g}/\text{kg}$. Daily intakes of Hg, Pb, and Cd from soybean curds and starch jellies were 0.001-0.3% of Provisional tolerable weekly intake established by FAO/WHO.

Key words: soybean curd, starch jelly, heavy metal, lead, cadmium

서 론

중금속이란 화학적으로 납, 수은, 카드뮴 등 비중 4.0 이상의 무거운 금속으로 체내 축적성이 높아 국민건강 측면에서 위해성 문제가 종종 논란이 되고 있다. 산업의 급격한 발달로 인해 대기, 수질, 토양 등이 오염됨에 따라 식품중의 중금속 오염우려도 날로 증대되고 있다. 이를 오염물질은 산업단지, 자동차 배기ガ스, 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 식품중의 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 세계각국의 식품에 함유된 중금속 등 오염물질의 함량에 대한 자료를 수집, 평가하여 이에 대한 지침을 전파함으로써 적절한 식품규제나 관리 방법을 도와주고 있다. 또한 이러한 정보 등은 FAO/WHO 합동 식품규격위원회(The Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission)에 제공되어 식품중 오염물질의 기준설정을 위한 국제규격 작업을 지원하고 있다(3).

우리나라에서는 지금까지 농산물, 수산물 등 여러 가지 식품 중 중금속 함량에 대한 연구가 활발히 수행되었으며 최근에는 당류, 디류 등 가공식품에 대해서도 보고된 바 있다(4-9). 그러나 두부류 및 묵류의 경우는 섭취 국가가 한정되어 있는 관계로 외국의 자료가 거의 없고 납 등 개별 중금속에 대한 자료는 국내·외에도 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 두부류 및 묵류 제품의 중금속 함량을 조사하여 이들 식품의 안전성을 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

실험에 사용한 조사대상 식품은 서울, 대전, 전주, 대구, 부산 등의 지역에서 유통되는 두부류 및 묵류로 시장 및 제조업소 등에서 구입하거나 수거하였다. 판두부, 순두부 등의 두부류(soybean curds) 138건, 유부 등의 가공두부류(processed bean

*Corresponding author: Meehye Kim, Department of Risk Analysis, National Institute of Toxicological Research, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyung-Gu, Seoul Korea
Tel: 82-2-380-1783
Fax: 82-2-380-1786
E-mail: meehkim@kFDA.go.kr

Table 1. Operating condition of mercury analyzer

Classification	Heating condition	Standard solution (10 ng/mL)	Samples
Sample amount		50, 100, 200 μL	100 μL
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
Washing liquid		Distilled deionized water	
Measuring range		2 ng	
Combustion gas flow		0.5 (L/min)	
Carrier gas flow		0.5 (L/min)	

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

B; Aluminium oxide anhydrous. S; Sample.

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

Table 2. Operating conditions of ICP and AAS

ICP		AAS		
Classification	Condition	Element	Classification	Condition
Wavelength (nm)	Cd: 214.438	Pb ¹⁾	Wavelength (nm)	283.3
			Low slit (nm)	0.7
			Temperature (°C)	
			pyrolysis	900
			atomization	1600
Sample gas flow (L/min)	0.5	As ²⁾	Wavelength (nm)	193.7
			Low slit (nm)	0.7
			Temperature (°C)	
			pyrolysis	1200
Plasma gas flow (L/min)	11.0		atomization	2000
Auxiliary gas flow (L/min)	0.9			

¹⁾Chemical modifier: 0.05 mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0.003 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

²⁾Chemical modifier: 0.005 mg Pd + 0.003 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

curds) 37건, 도토리묵 등의 일반목류(starch jellies) 33건과 곤약 등의 혼합목류(mixed starch jellies) 10건 등 총 218건의 검체를 수거한 후 일정량을 취해 균질화하여 폴리에칠렌 용기에 담아 냉동보관 후 분석에 사용하였다.

수은 분석

수은 표준용액은 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd., Japan)을 사용하여 0.001% L-시스테인용액으로 희석하여 사용하였다. 수은 측정용 시약은 카르제로스 무수산화알미늄(Nakari Chem. Ltd., Japan) 및 무수 탄산나트륨(Nakari Chem. Ltd., Japan)과 수산화칼슘(Nakari Chem. Ltd., Japan)을 1:1(w/w)로 혼합한 것을 800°C에서 2시간 가열처리한 후, 방냉하여 사용하였다.

수은(Hg) 함량은 가열기화금아말감법(combustion gold amalgamation method)에 의거하여(10) Table 1의 조건에 따라 Mercury analyzer(SP-3D, Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 분석하였다.

납, 카드뮴, 비소 분석

납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As) 측정용 시약으로 황산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea) 및 질산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea)을 사용하였다. 또한 표준용액은 각 종 금속의 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry

Ltd., Japan)을 사용하여 납과 비소는 0.2% 질산, 카드뮴은 0.3% 질산 용액으로 희석하여 사용하였다. 증류수는 재증류 후 이온을 제거시킨 탈 이온수를 사용하였다.

분석을 위해서는 시료 일정량을 달아 질산, 황산을 퀼털풀라스크에 넣어 습식분해하였다. 전처리된 시험용액은 Table 2의 조건에 따라 카드뮴은 Inductively coupled plasma spectrometer (Model MX2, GBC Co., Australia)로 납과 비소는 Graphite-AAS(Model 5100 ZL, Model FIAS 400, Perkin Elmer Co., USA)로 측정하였다.

결과 및 고찰

수은 함량

수은은 자연계에 널리 존재하는 미량 금속으로 화산 작용이나 산업 활동 등에 의해 생성된다(11). 수은의 중독증상은 입·잇몸에 염증, 신장손상, 경련, 빈혈, 혈설사, 심한 오심 등을 일으키며 특히 독성이 강한 메틸 수은에 장기간 노출시에는 신경계 이상, 사망 등을 유발할 수 있다(12). 본 연구에 사용된 두부류의 수은 함량은 Table 3과 같이 평균 약 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 나타났으며 오스트레일리아에서 조사된 두부의 수은 함량(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)보다 낮게 나타났다(13). 목류와 혼합목류의 수은 함량은 0.2-0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 두부류와 비슷한 수준으로 나타났다.

Table 3. Range and mean values of Hg in various soybean curds and starch jellies consumed in Korea (Unit: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Samples	No. of Samples	Mean value	Minimum value	Maximum value
Soybean curd	138	0.3	0.1	8.2
Processed soybean curd	37	0.3	0.1	1.0
Total	175	0.3	0.1	8.2
Starch jelly	33	0.2	0.1	1.0
Mixed starch jelly	10	0.4	0.2	1.3
Total	43	0.3	0.1	1.3

Table 4. Range and mean values of Pb in various soybean curds and starch jellies consumed in Korea (Unit: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Samples	No. of Samples	Mean value	Minimum value	Maximum value
Soybean curd	138	17.1	ND ¹⁾	203.9
Processed soybean curd	37	38.6	ND	149.6
Total	175	23.3	ND	203.9
Starch jelly	33	22.7	ND	90.2
Mixed starch jelly	10	21.4	8.8	62.1
Total	43	22.4	ND	90.2

¹⁾ND: Not detected ($\text{Pb} \leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$).

Table 5. Range and mean values of Cd in various soybean curds and starch jellies consumed in Korea (Unit: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Samples	No. of Samples	Mean value	Minimum value	Maximum value
Soybean curd	138	7.8	ND ¹⁾	46.0
Processed soybean curd	37	9.4	ND	39.3
Total	175	8.1	ND	46.0
Starch jelly	33	3.6	ND	30.8
Mixed starch jelly	10	4.0	ND	11.9
Total	43	3.7	ND	31.0

¹⁾ND: Not detected ($\text{Cd} \leq 0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$).

납 함량

납은 필수금속과 경쟁하며 헤모글로빈과 같은 분자들과 결합하여 그 기능을 방해하여 빈혈을 일으키는 등 혈액, 신경조직, 심장에 축적되어 문제를 일으킬 수 있는 금속으로 급성 독성증상은 피로, 권태, 뇌손상마비, 신경장애, 빈혈 등이 나타나며, 만성 독성증상으로는 체중감소, 허약, 식욕감퇴, 두통, 시력장애 등이 있다(14).

본 연구에서 조사된 두부류 및 묵류의 납 함량은 Table 4에 나타나 있다. 두부류의 평균 납 함량은 약 $17 \mu\text{g}/\text{kg}$ 이며, 가공두부류는 약 $39 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 두부류보다 높은 납 함량을 나타내었다. 본 연구에 사용된 시료의 평균 수분함량을 조사해 본 결과, 두부류는 약 85%, 가공두부류는 55%, 묵류는 89%, 혼합묵류는 93%로 나타나, 가공두부류의 높은 납함량은 이들 식품의 수분함량 차이에 일부 기인될 수도 있는 것으로 보인다.

또한 이는 제조과정의 차이, 혼합원료 종류 등에 따라 납 등 중금속 함량이 달라질 수 있는 것으로 사료된다. 본 연구에 사용된 두부류의 수분함량은 다른 연구자의 보고치와도 유사하였다(15). 본 연구에서 사용된 두부류의 납함량 결과는 오스트레일리아에서 조사된 결과와 비슷하였다(13). 묵류의 평균 납 함량은 약 $22 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났으며, 일반묵류과 혼합묵류의 납 함량에는 유의적인 차이가 없었다.

카드뮴 함량

주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증 등을 유발

하는 것으로 알려져 있는 카드뮴은 아연, 구리, 납의 제련시 생기는 폐수와 농작물의 재배시 사용되는 비료에서 오염되는 것으로 알려져 있다(16,17).

본 연구에서 두부류와 묵류의 카드뮴 함량은 Table 5에 나타내었다. 두부류와 가공두부류의 카드뮴 함량은 약 $8.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 비슷한 수준이었다. 본 연구결과는 오스트레일리아에서 조사된 두부의 카드뮴 함량($9 \mu\text{g}/\text{kg}$)과 비슷하였다(14). 그러나 일본의 보고치에 의하면 두부의 카드뮴 함량이 $19 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 본 연구결과 보다 높았다(18). 일반묵류 및 혼합묵류의 카드뮴 평균 함량은 약 $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 묵류의 종류별 차이는 거의 없었다.

비소 함량

비소는 지구상에 존재하는 식물, 동물조직에 다양하게 존재되어 있으며, 무기비소 화합물을 살서제, 제초제 등으로 이용되고 환경에 널리 분포되어 있기 때문에 대부분의 식품은 비소를 함유하고 있다(19).

두부류와 묵류의 비소 함량은 Table 6에 나타냈으며, 두부류에 들어있는 비소의 평균함량은 약 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났으며 이는 오스트레일리아에서 조사된 두부의 비소 함량($6 \mu\text{g}/\text{kg}$)보다 낮았다(14). 본 연구에 사용된 묵류에는 약 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 의 비소가 함유되어 있었으며 혼합 묵류에서는 비소가 전혀 검출되지 않았다.

두부류 및 묵류를 통한 중금속 섭취량

2001 국민영양조사 결과보고서에(20) 따르면 우리나라 국민

Table 6. Range and mean values of As in various soybean curds and starch jellies consumed in Korea (Unit: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Samples	No. of Samples	Mean value	Minimum value	Maximum value
Soybean curd	138	0.8	ND	61.3
Processed soybean curd	37	ND	ND	ND ¹⁾
Total	175	0.7	ND	61.3
Starch jelly	33	1.4	ND	23.6
Mixed starch jelly	10	ND	ND	ND
Total	43	1.1	ND	23.6

¹⁾ND: Not detected ($\text{As} \leq 0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$).

Table 7. Comparison of average weekly intakes of heavy metals from various soybean curds and starch jellies with PTWI established by FAO/WHO

Food	Elements	Mean conc. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Metal intake ¹⁾	Total weekly intake ²⁾	PTWI ³⁾	% PTWI
Soybean Curds	Hg	0.3	0.007	0.001	5	0.02
	Pb	23.3	0.563	0.066	25	0.26
	Cd	8.1	0.196	0.023	7	0.33
Starch Jellies	Hg	0.3	0.001	0.0001	5	0.001
	Pb	22.4	0.043	0.005	25	0.02
	Cd	3.7	0.007	0.0008	7	0.01

¹⁾Daily intakes of metals per adult ($\mu\text{g}/\text{day/person}$) : Heavy metal concentration (mg/kg) of foods \times Daily intakes of foods ($\text{g}/\text{day/person}$).

²⁾Weekly intakes of metals ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./week}$) : [Daily intakes of metals per adult ($\mu\text{g}/\text{day/person}$) $\times 7$] \div 60 (body weight per adult).

³⁾Provisional tolerable weekly intakes ($\mu\text{g}/\text{kg b.w./week}$) : source of FAO/WHO.

의 두부류 및 묵류 섭취량은 1인 1일당 24.2 g, 1.9 g으로 나타났으며, 이를 이용하여 본 연구에서 얻어진 두부류 및 묵류 중 중금속 평균 함량을 토대로 중금속 주간 섭취량을 산출하였다 (Table 7). Table 7에서 보는 바와 같이 우리나라에서 유통되는 두부류로부터 섭취하는 중금속함량은 FAO/WHO에서 설정된 잡정 주간섭취허용량인 PTWI(Provisional Tolerable Weekly Intake)와 비교시 두부류의 경우 수은 0.02%, 납 0.3%, 카드뮴 0.3%이며 묵류의 경우 수은 0.001%, 납 0.02%, 카드뮴 0.01%로서 매우 낮은 수준임을 알 수 있었다.

요 약

본 연구는 국내 유통되고 있는 두부류 총 175여건과 묵류 총 43건에 대하여 유도결합플라스마 분광기(ICP), 원자흡광광도계(AAS), 수은분석기 등을 이용하여 납, 카드뮴 등 중금속 함량을 측정하였다. 두부류 중 중금속의 최소치, 최대치 및 평균치는 수은 0.1-8.2(0.3) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 납 ND-203.9(23.3) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 카드뮴 ND-46.0(8.1) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 비소 ND-61.3(0.7) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. 또한 묵류 중 중금속 함량은 수은 0.1-1.3(0.3) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 납 ND-90.2(22.4) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 카드뮴 ND-31.0(3.7) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 비소 ND-23.6(1.1) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 본 연구결과, 우리나라 국민이 두부류 및 묵류를 통한 수은, 납, 카드뮴 섭취량은 FAO/WHO에서 설정한 잡정주간섭취허용량의 각각 약 0.02% 0.3%, 0.3% 이하로 매우 낮은 수준이었다.

문 헌

- Lee SJ, Kim MJ. 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, Kenya (1992)
- Kim M, 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)
- Chung SY, Kim M, Sho YS, Won KP, Hong M. Trace metal contents in vegetables and their safety evaluations. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 30: 32-36 (2001)
- Sho YS, Kim J, Chung SY, Kim M, Hong MK. Trace metal contents in fishes and shellfishes and their safety evaluations. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 549-554 (2000)
- Chung SY, Kim M, Kim JS, Hong M, Lee JO, Kim CM. Trace metal contents in sugar products and their safety evaluations. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 992-997 (2002)
- Chung SY, Kim JS, Kim EJ, Park SK, Kim M, Hong M, Kim MC, Lee JO. Trace metal contents in tea products and their safety evaluations. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 812-817 (2003)
- Kim M, Lee YD, Kim EJ, Chung SY, Park SK, Lee JO. Heavy metal contents in beverage consumed in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 342-346 (2002)
- Korea Food and Drug Administration. The General method. In: Food Code, Korea Food & Drug Administration, Korea. pp. 13-15 (2000)
- WHO Codex alimentarius commission. Report of the 28th session of the Codex Committee on the Food Additives and Contaminants, Manila. The Philippines. pp. 18-22 (1996)
- Friberg L, Nordberg F. A toxicological and epidemiological appraisal. 5-22 In: Mercury, Mercurials, and Mercaptans. Miller MW, Clarkson TW (eds). Thomas Co., Springfield-Illinois, USA (1973)
- National Food Authority. The Australian market basket survey 1996. National Food Authority, Australia (1998)
- WHO. Environmental Health Criteria 3-Lead. World Health Organization, Geneva, Switzerland. pp. 44-54 (1997)
- National Rural living Science Institute, R.D.A. Food Composition Table, Sixty Revision, Sanglok press, Suweon, Korea (2001)
- WHO. Environmental Health Criteria 134-Cadmium. World Health Organization, Geneva, Switzerland. pp. 52-66 (1992)
- Conor R. Metal contamination of food. Applied science publisher, London U.K., 119-122 (1980)

18. Kikuchi Y, Nomiyama T, Kumagai N, Uemura T, Omae K. Cadmium concentration in current Japanese foods and beverages. *J. Occupa. Health* 44: 240-247 (2002)
19. Choi SY. Food contamination. Ulsan Univ. press, Ulsan, Korea (1994)
20. MOHW. 2001 National health and nutrition survey report. Ministry of health & welfare, Seoul, Korea (2002)

(2004년 2월 2일 접수; 2004년 12월 2일 채택)