Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric (2011) Online ISSN: 2233-4173
Vol. 30, No. 3, pp. 330-338 http://dx.doi.org/10.5338/KJEA.2011.30.3.330 Print ISSN: 1225-3537

국내 농산물의 카드뮴 및 납 함량 조사 및 위해 평가

김지영, 최남근,[1] 류지혁, 이지호, 이영구,[1] 조경규,[1] 이철호,[1] 홍수명, 임건재, 홍무기, 김원일*

국립농업과학원 농산물안전성부, [1]국립농산물품질관리원 소비안전과

Monitoring and Risk Assessment of Cadmium and Lead in Agricultural Products

Ji-Young Kim, Nam-Geun Choi,[1] Ji-Hyock Yoo, Ji-Ho Lee, Young-Gu Lee,[1] Kyoung-Kyu Jo,[1] Cheol-Ho Lee,[1] Su-Myeong Hong, Geon-Jae Im, Moo-Ki Hong and Won-Il Kim* (Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea, [1]Inovation and Planning Division, National Agricultural Products Quality Management Service, Anyang 430-016, Korea)

Received: 13 September 2011 / Accepted: 23 September 2011
ⓒ 2011 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: This study was conducted to investigate the agricultural product (Pulses, Lettuces, Pumpkins, Apples, Pears and Tangerines) in Korea, monitoring of cadmium (Cd) and lead (Pb) contaminations of agricultural products in cultivated areas and abandoned mine areas were investigated, and risk assessment was performed through dietary intake of agricultural products.
METHODS AND RESULTS: The average contents of Cd and Pb ranged from 0.001 to 0.018 mg/kg and from 0.007 to 0.032 mg/kg respectively. The result was showed that contents of Cd and Pb did not exceed maximum residual levels established by CODEX except pumpkins and apples. The average daily intake were in the range of 1.06×10^{-3} to 4.76×10^{-2} μg/kg b.w./day at the mean and 95th percentile for Cd, 4.53×10^{-3} to 8.35×10^{-2} μg/kg b.w./day at the mean and 95th percentile for Pb for general population, based on the Korean public nutrition report 2008. The Hazard Index (HI) from the ratio analysis between daily exposure and safety level values was smaller than 1.0.
CONCLUSION(s): This results demonstrated that human exposure to Cd and Pb through dietary intake of agricultural produces from abandoned mine areas might not cause adverse effect exceeding to those from non-contaminated areas.

Key Words: Agricultural products, Cadmium, Hazard Index, Lead, Monitoring

서 론

중금속은 자연적 또는 인위적인 방법으로 쉽게 분해되거나 제거되지 않으며, 오염원의 분포가 광범위하므로 중금속 실태조사 시 토양, 농업용수, 농산물 등에 대한 연구가 동시에 이루어지고 있다(Lee *et al.*, 1996; Park *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2009). 중금속은 일반 농경지에도 미량 존재하고 있지만, 폐광산 주변 농경지 및 인근 지역에는 다량의 중금속을 함유하고 있다(Kim *et al.*, 2005). 중금속 중 카드뮴, 납, 수은, 비소 등은 생체 성분과의 친화성이 커 식품 등에 축적되기 쉽기 때문에 국내・외에서 매우 엄격히 관리 되고 있으며(Lee *et al.*, 2011) 특히, 영유아에게는 농도에 따라 행동발달 장애 등이 관찰되고 있으므로 연령에 따른 관리도 중요한 실정이다(Jarup, 2003).

카드뮴 및 납의 US EPA IRIS (Integrated Risk Information System)가 분류한 발암도는 카드뮴은 B1, 납은 B2로 잠재적 발암물질로 분류되어있으나 발암위해도의 산정에 필요한 발암력(slope factor) 등의 독성 값은 제시되어 있지 않다(Lee *et al.*, 2010). 따라서 오염지역에서의 인체 중금속 노출을 판단하기 위한 가장 중요한 부분인 식이 섭취량을 바탕으로 인체 위해도를 판정하는 연구가 진행되고 있으며, 이들은 실제 위해도 계산에 필요한 각 요소들의 분포에

*교신저자(Corresponding author),
Phone: +82-31-290-0527; Fax: +82-31-290-0506;
E-mail: wikim721@korea.kr

기반한 확률론적 값으로 제시하여 식품 정책 수립 및 관리 방안 마련에 기반이 되고 있다(Triphathi *et al.*, 1997). 이와 더불어 최근 국내・외에서 카드뮴 및 납에 대한 기준을 강화하고 있다. FAO/WHO 합동 식품규격위원회(The Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission)에서는 식품 오염물질 모니터링 사업으로 수집한 각국의 식품 중 중금속 등의 결과를 CODEX 기준 설정에 반영하고 있으며, 국내는 2000년부터 식품의약품안전청에서 쌀 중 카드뮴 기준 설정을 시작으로 2011년 현재까지 24종의 농산물에 대한 카드뮴 및 납의 기준이 신설되었다(Kim *et al.*, 2005; Shim *et al.*, 2010).

일반적으로 유통 농산물에 대해서만 농산물 중 중금속에 관련된 연구가 이루어지고 있으므로 중금속의 직접적인 오염원이 될 수 있는 휴폐광산 인근 주변지역의 과채류의 함량은 모니터링 및 위해평가 시 결과가 반영되고 있지 않은 것이 현실이다. 따라서 본 연구에서는 사과를 포함한 6개 농산물 품목에 대한 휴・폐광산 인근 지역 및 주산 지역의 농산물을 수거하여 중금속 오염도를 조사하고, 연령별 인체 위해를 비교 평가하였으며, 휴・폐광산 인근 지역 및 주산 지역 간 농산물의 중금속 함량을 비교하여 지역에 따른 위해지수 차이를 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

조사 대상 농산물은 두류(대두, 팥 제외), 상추, 호박류(늙은호박, 애호박, 단호박, 풋호박 등), 사과, 배, 감귤 6품목을 각 샘플 당 150 건으로 하였으며, 생산량 자료를 바탕으로 전국(서울, 경기, 강원, 충청남・북도, 경상남・북도, 전라남・북도, 제주도) 주산지역 및 휴・폐광산 주변 오염 농경지에서 시료를 채취하여 실험재료로 하였다 (Table 1). 2010년 4월부터 12월까지 각 농산물의 수확시기에 농가에서 생산한 농산물을 수거하였으며, 수집한 샘플은 일정량을 취해 균질화한 후 냉동보관하여 실험재료로 사용하고, 조사 항목은 카드뮴 및 납으로 선정하였다.

시약 및 초자

본 연구에서 사용한 시약은 모두 특급시약을 구입하여 사용하였고, 증류수는 Milipore water purification system (Le Mont-sur-Lausanne, Switzerland)을 사용하였다. 중금속 분석을 위한 카드뮴, 납의 표준품은 Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. 전처리에 사용한 62% Nitric acid (Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)와 30% Hydrogen Peroxide (Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)는 Electronic grade를 사용하였으며, 모든 초자는 파이렉스(Pyrex), 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE) 재질을 사용하였다. 중금속의 유효성 검증을 위한 표준인증물질은 한국표준과학원에서 구입한 원소분석용 쌀분말(KRISS, 108-01-003), 미나리분말(KRISS, 108-05-001), European Reference Material (ERM)에서 구입한 토마토페이스트(ERM-BC084a)를 사용하였다. 모든 초자는 10% 질산에 24시간 이상 침지 후, 증류수로 세척하여 사용하였다.

농산물의 중금속 측정

채취된 농산물은 식품공전 중금속 시험법에 따라 두류는 외피를 제거하고, 상추, 호박, 사과, 배, 감귤은 씨를 제거하여 껍질과 가식부를 균질화하여 시료로 사용하였다. 시료는 약 2∼3 g을 microwave용 PTFE vessel에 취하고 질산 7∼8 mL, 과산화수소 2∼3방울을 넣고 분해하였으며, 분해 후, 증류수를 사용하여 20 mL로 정용하고 여과하여 시험용액으로 하였다. 카드뮴 및 납은 ICP-MS (Agilent Technologies, 7500a)로 분석하였다.

통계분석

식품별, 연령별 섭취량을 얻기 위해 2008년 국민건강영양조사 결과의 원시자료에 대한 통계처리 및 카드뮴, 납의 오염량의 분포모양을 확인하고 이상점(outler)을 찾기 위한 Box Plot은 통계프로그램인 SAS ver 9.2. (NC, USA)를 사용하였다.

Table 1. The number of agricultural produce samples collected from nine provinces of Korea

Samples	Number	Gyeonggi	Gangwon	Chungnam	Chungbuk	Gyeongnam	Gyeongbuk	Jeunnam	Jeunbuk	Jeju
Pulses	151(33)[1)]	16(10)	12(6)	16(4)	21	16	22(10)	38	10(3)	-
Lettuces	150(49)	64(40)	10(1)	13	9(1)	15	16(7)	8	15	-
Pumpkins	151(37)	17(9)	25(10)	21(6)	13(4)	28	15(8)	25	7	-
Apples	150(55)	1(1)	-	14(1)	22(7)	18	86(44)	1	8(2)	-
Pears	150(14)	27	2(2)	34(3)	5(2)	15	24(7)	38	5	-
Tangerines	153	-	-	-	-	-	-		-	153

[1)] Total samples(Abandoned mine)

위해 평가

본 연구는 두류, 상추, 호박류, 사과, 배, 감귤에 대하여 카드뮴 및 납의 위해수준을 측정하였다. 위해평가는 식품위생법 시행령 제4조 3항 (대통령령 제21847호, 2009.11.26 개정; 20) 및 Codex의 "식품안전성 위해평가역할에 관한 원칙"에 따라 위험성확인, 위험성결정, 노출평가, 위해도결정의 과정으로 수행하였다. 본 연구에서는 카드뮴 및 납의 노출분포를 추정하기 위하여 통계적 기법 Crystall ball program ver. 11.1.1 (Colorado, Denver, USA)을 이용하여 point value에서 사용하는 경우에 발생할 수 있는 불확실성을 최소화하고 해당 농산물 중 카드뮴 및 납 오염도 수준에 대한 확률분포를 고려하는 Monte-Carlo 방법을 적용하여 식품의 카드뮴 및 납의 오염도, 평균 노출량, 95th percentile 극단노출량 등을 산출하였다. 식품섭취를 제외한 환경 및 대기 중 중금속 노출의 경우, 식품에 비하여 노출 기여도가 매우 미비하므로 본 연구에서는 대상 농산물 중 중금속 노출량 산출에서 제외하여 평가하였다(Choi *et al.*, 2009). 중금속과 같은 오염물질의 노출평가는 일반 인구집단, 민감집단, 고섭취 집단에 대해 함께 검토 되어야 하며, 급성독성에 대한 평가가 아니라 만성독성에 대한 평가가 우선적으로 이루어져야하므로 평가대상인구집단의 섭취량자료가 매우 중요하다(Lee *et al.*, 2008). 따라서 질병관리본부에서 발간한 "국민건강영양조사 4기(2008년)"를 사용하여 식품 섭취량 및 한국인의 체중 평균값(55 kg)을 고려하여 평균일일노출량 산정에 사용하였고, 대상 농산물의 평균일일노출량은 다음과 같은 식에 의하여 산출하였다.

$$1\text{일 인체노출량}(ug/kg\,b.w./day) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\text{농산물 }i\text{의 카드뮴 및 납 오염도}(mg/kg) \times \text{인구집단의 농산물 }i\text{ 섭취량}(g/day)}{\text{인구집단의 평균 체중}(kg\ b.w.)}$$

또한, 위해도를 결정하기 위해 카드뮴 및 납은 JECFA에서 제시한 PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake, 잠정주간섭취허용량)의 1일 인체노출허용지수를 사용하여 노출수준의 위해정도를 확인하였다. 납의 PTWI는 2010년 철회되었으나 현재 별도의 PTWI가 없으므로 이전의 값(25 μg/kg b.w./week)으로 사용하였고, 카드뮴은 축적성이 높아 JECFA에서 2010년 PTMI (Provisional Tolerable Monthly Intake, 잠정월간섭취허용량)으로 설정하였으므로 25 μg/kg b.w./monthly로 사용하였다. 따라서 대상 농산물의 위해지수는 다음과 같은 식에 의하여 산출하였으며, 1.0을 기준으로 인체위해를 평가하였다. 위해지수가 1.0이 넘으면 유해영향발생이 우려되며, 1.0 이하이면 유해영향 발생이 우려되지 않는다고 판단하였다.

$$\text{위해지수}(HI) = \frac{\text{농산물 섭취에 의한 카드뮴 및 납의 1일 인체 노출량}(\mu g/kg\,b.w./day)}{\text{카드뮴 및 납의 인체안전수준}(\mu g/kg\,b.w./day)}$$

결과 및 고찰

카드뮴 및 납의 분석 유효성

대상 농산물의 분석결과에 대한 정확성 및 신뢰성을 확인하기 위하여 표준인증물질(Certified Reference Material, CRM)을 사용하여 회수율을 측정하였고, 한국표준과학원에서 구입한 원소분석용 쌀 분말은 인증값에 대하여 카드뮴 97.67%, 납 100.09%, 미나리 분말은 카드뮴 90.18%, 납 92.11%, 토마토페이스트는 카드뮴 101.00%, 납 88.13%를 얻었고, 매 분석시마다 시료에 10, 50 μg/kg을 첨가하여 회수율을 확인한 결과 82～106%의 회수율을 얻었다(Table 2). 국제적으로 분석결과에 대한 신뢰수준을 확인하기 위하여 영국 환경 식품부(Department for Environment Food and Rural Affairs)의 CRL(Central Science Laboratory)에서 운영하는 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme) 국제 정도관리 프로그램에 참여하여 카드뮴 및 납 모두 |Z|< 2로 매우 우수한 결과를 얻었다. 검량선을 이용한 검출한계 (Limit of Detection, LOD)는 카드뮴 0.005, 납 0.01 μg/kg, 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 카드뮴 0.017, 납 0.033 μg/kg이었다.

Table 2. Recovery Test by Certified Reference Materials

Reference Materials	Analayte	Certified value (mg/kg)	Measured value (mg/kg)	Recovery(%)	RSD(%)
Tomato paste (ERM-BC084a)[1)]	Cd	0.112	0.11 ± 0.01	101.00	7.76
	Pb	0.316	0.28 ± 0.02	88.13	6.92
Rice Flour (108-01-003)[2)]	Cd	1.446	1.41 ± 0.05	97.67	3.87
	Pb	0.1228	0.12 ± 0.02	100.09	14.39
Water parsley Fluor (108-05-001)[2)]	Cd	(0.066)	0.06 ± 0.007	90.18	13.30
	Pb	1.05	0.97 ± 0.14	92.11	14.29

[1)] European Reference Material
[2)] Korea Research Institute of Standard and Science

농산물 중 카드뮴 및 납 오염도

본 연구의 대상 농산물 6품목, 각 150 시료 중 카드뮴 및 납의 평균 함량은 Table 3에 나타내었다. 카드뮴의 평균 함량은 0.001～0.032 mg/kg, 납의 평균 함량은 0.007～0.032 mg/kg로 분포하였다. 대상 농산물의 카드뮴의 평균 함량은 상추 0.018 mg/kg, 두류 0.007 mg/kg, 호박류 0.003 mg/kg, 사과 0.001 mg/kg, 배 0.003 mg/kg, 감귤 0.002 mg/kg 순으로 상추의 카드뮴 함량이 다른 농산물에 비해 비교적 높게 나타났으며, 이는 토양표면에 인접한 농산물이므로 함량이 높은 것으로 판단된다(Zeng *et al.*, 2008). 작물에 따라 원소의 흡수율이 다르며 상추에서는 모든 원소의 흡수가 높으며, 사과 및 배는 상대적으로 비소에서만 높은 흡수율을 나타낸다(Fergusson, 1990).

주산단지 카드뮴의 최대 함량은 두류 0.060 mg/kg, 상추 0.063 mg/kg, 호박류 0.199 mg/kg. 사과 0.012 mg/kg, 배 0.017 mg/kg, 감귤 0.050 mg/kg으로 호박류를 제외한 나머지 농산물은 codex 기준 미만이었으며, 호박은 2품목을 제외한 나머지 149 품목에서 모두 codex 기준 미만이었다.

대상 농산물의 납의 평균 함량은 상추 0.032 mg/kg, 두류 0.020 mg/kg, 감귤 0.020 mg/kg, 사과 0.012 mg/kg, 호박류 0.011 mg/kg, 배 0.007 mg/kg 순으로 나타났으며, 주산단지에서 생산된 납의 최대 함량은 두류 0.104 mg/kg, 상추 0.108 mg/kg, 호박류 0.137 mg/kg, 사과 0.116 mg/kg, 배 0.046 mg/kg, 감귤 0.092 mg/kg 순으로 호박류 및 사과를 제외한 나머지 농산물은 codex 기준 미만이었다. 호박류 및 사과의 경우, 1품목을 제외한 나머지 149품목에서 모두 codex 기준 미만이었다. 본 연구결과는 국내 유통 과일류의 모니터링 결과와 비교하면 카드뮴의 평균 함량은 배 0.002～0.007 mg/kg, 사과 0.0004～0.004 mg/kg, 감귤 0.0001～0.005 mg/kg이며, 납의 평균 함량은 배 0.007～0.030 mg/kg, 사과 0.010～0.040 mg/kg, 감귤 0.009～0.015 mg/kg으로 본 연구결과보다 낮거나 유사한 수준으로 조사되었으며, 전체적으로 국내 과일류의 평균 검출량은 매우 낮은 수준이었다(Kim *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2011). 국외 조사 결과와 비교하면 폴란드의 경우, 납의 함량이 사과 0.078 mg/kg, 배 0.042 mg/kg으로 가장 높았고(Krejpcio *et al.*, 2005), 호주, 일본, 영국의 채소류의 납 함량은 0.01～0.03 mg/kg으로 본 연구결과와 유사한 것으

Table 3. The Average contents of Cd and Pb in vegetables and fruits (mg/kg)

Samples	No.[1)]	Cultivated area		Abandoned Mine area		Cultivated+Abandoned Mine area		Codex guideline	
		Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Pulses	151(33)	0.008±0.011 (0.000～0.060)	0.018±0.024 (0.000～0.104)	0.007±0.011 (0.000～0.051)	0.026±0.038 (0.000～0.174)	0.007±0.011 (0.000～0.060)	0.020±0.028 (0.000～0.174)	0.1	0.2
Lettuces	150(49)	0.014±0.013 (0.000～0.063)	0.025±0.027 (0.000～0.108)	0.025±0.046 (0.001～0.302)	0.048±0.039 (0.000～0.227)	0.018±0.029 (0.000～0.302)	0.032±0.033 (0.000～0.227)	0.2	0.3
Pumpkins	151(37)	0.003±0.020 (0.000～0.199)	0.011±0.021 (0.000～0.137)	0.002±0.005 (0.000～0.027)	0.010±0.025 (0.000～0.145)	0.003±0.017 (0.000～0.199)	0.011±0.022 (0.000～0.145)	0.05	0.1
Apples	150(55)	0.001±0.002 (0.000～0.012)	0.014±0.021 (0.000～0.116)	0.000±0.001 (0.000～0.003)	0.008±0.013 (0.000～0.052)	0.001±0.001 (0.000～0.012)	0.012±0.019 (0.000～0.116)		
Pears	150(14)	0.002±0.003 (0.000～0.017)	0.006±0.009 (0.000～0.046)	0.007±0.010 (0.000～0.033)	0.012±0.017 (0.000～0.049)	0.003±0.004 (0.000～0.033)	0.007±0.010 (0.000～0.049)	0.05 (EU)	0.1
Tangerines	153(0)	0.002±0.003 (0.000～0.028)	0.020±0.018 (0.000～0.092)	-	-	0.002±0.003 (0.000～0.028)	0.020±0.018 (0.000～0.092)		

[1)] No, Number of Samples: Total samles(Abandoned mine)

로 나타났다(Ikebe K., *et al.*, 1990; AFA, 1992; MAFF, 1997). 조사대상 농산물의 카드뮴 및 납 오염량의 분포모양(자료의 분산 및 대칭성 등)을 확인하고 이상점(outlier)를 찾기 위해 Schematic 상자그림(box plot)으로 나타내었다(Fig 1). 카드뮴의 이상점으로 표시된 부분 중 상추는 휴폐광산지역, 호박은 주산지역으로 나타났으며, 납의 이상점으로 표시된 부분은 두류, 상추, 호박은 휴폐광산지역, 사과는 주산지역으로 휴폐광산의 일부지역에서 채소류가 과실류에 비해 휴폐광산 지역의 이상점의 비율이 높았다. 본 연구에서 조사된 주산지역이나 휴폐광산 주변지역의 과채류는 평균 함량이 유사하게 검출되었고, 상추 및 호박을 제외한 나머지 농산물의 평균함량을 비교하면 휴폐광산 주변 지역이라 하더라도 카드뮴 및 납의 농도가 높게 검출된 수준은 아니었다. 상자그림은 제 1사분위, 중간값, 제 3사분위수를 나타내었으며, 아래쪽 인접값은 자료값들 중 가장 작은 값을, 위쪽 인접값은 가장 큰 값을 의미하며, 인접값 밖에 있는 자료 값들을 □로 표시하여 이상점으로 설정하였다.

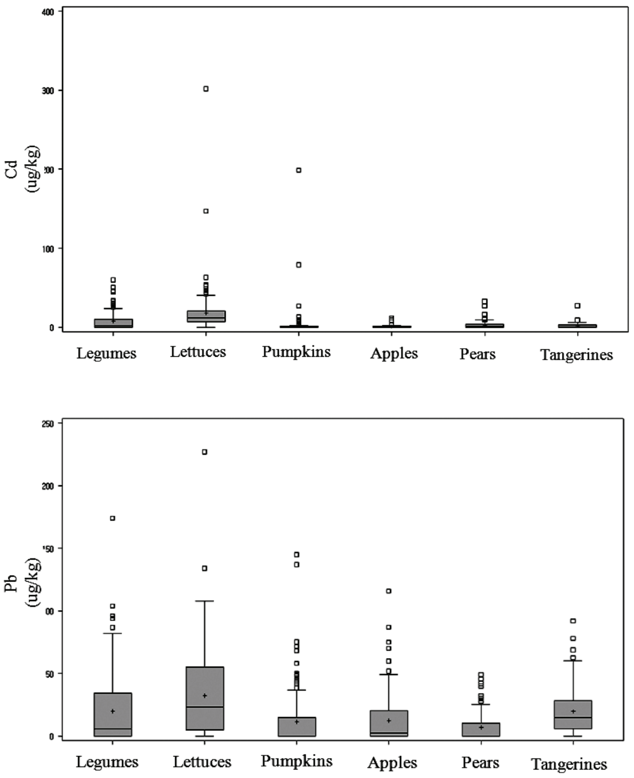

Fig 1. Box plot of Cd and Pb levels in agricultural products.

인체위해 평가

위험성 확인 및 결정

본 연구에서는 JECFA, U.S. EPA 등에서 보고된 카드뮴과 납의 독성자료를 사용하여 위험성을 확인하였다(Table 4). 카드뮴은 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 Group 1급 발암물질로 규정하였고, 체내 칼슘 대사에 영향을 주는 중금속이므로(Whelton *et al.*, 1997) 골 소실이 악화되어 가장 심각한 경우에는 '이타이이타이병'병이 발병된다는 보고가 있다. 뼈의 골소실에 미치는 영향보다 빠르게 나타나는 것이 신장기능의 변화이므로 1988년 WHO에서는 여러 역학 조사 결과를 분석하여 카드뮴에 대한 인체 표적 장기가 신장이며, PTWI를 설정하기 위한 독성종말점으로 신장이상에 의한 단백뇨 배설이었다(Choi *et al.*, 2009). JECFA에서는 결정적 농도를 50세에서 50 μg Cd/g renal cortex로 정하고, 흡수율 5%, 배설률 0.005%로 가정하여 산출된 1일 인체섭취량 1 μg/kg b.w./day를 근거로 PTWI를 7 μg/kg b.w.으로 설정하였으나(WHO, 2000), 2010년 JECFA 73차 회의에서는 소변 중 카드뮴의 농도와 β_2-microglobulin 분비 간의 상관관계를 재평가하였다. 사람의 신장 내 카드뮴 반감기가 약 15년이며, 45~60년 동안 노출된 후, 정점에 이르므로 다른 중금속과 다르게 카드뮴은 긴 생물학적 반감기를 가지고 있으므로 1주일간의 섭취수준으로 표기하기 보다는 1달간의 섭취수준으로 표기하여 카드뮴의 월간 섭취허용량 PTMI (Provisional Tolerance Monthly Intake)를 25 μg/kg b.w./month로 설정하였다(JECFA, 2010).

납은 JECFA에서 처음으로 평가가 이루어졌으며, 납 노출에 가장 민감한 집단인 영유아 집단의 경우, 식이를 통해 노출된 납이 40 %가 체내에 흡수되고 30 %가 잔존한다는 가정 하에 PTWI를 25 μg/kg b.w./month로 설정하였다(WHO, 2000). 2010년 JECFA 73차 회의의 재평가 결과 납의 PTWI는 더 이상 건강을 보장할 수준이 되지 못한다고 판단하여 철회하였으며(JECFA, 2010), 국제암연구소(IARC)에서는 납을 Group2B인 발암가능성 물질로 규정하였고, EPA에서는 혈중 납농도가 아주 낮을 때에도 영유아 집단의 신경행동발달에 영향을 나타낼 수 있으므로 납에 대한 RfD를 설정하지 않았다(EPA, 2010).

Table 4. Toxicity data of cadmium and lead in JECFA, U.S. EPA, ATSDR, RIVM

Parameter	JECFA[1)]	U.S. EPA[2)]	ATSDR[3)]	RIVM[4)]
Risk value name	PTMI	RfD	MRL	TDI
Risk value (μg/kg b.w./day)	25 (μg/kg b.w./month)	1	0.1	1(Cd), 3.6 (Pb)
Basic (μg/kg b.w./day)	NOAEL 0.8 (Cd)	NOAEL10(Cd)	NOAEL0.33 (Cd)	NOAEL 1.0 (Cd)
Uncertainty Factor	-	10 (Cd)	3 (Cd)	2 (Cd)
Source	JECFA, 2010	EPA, 2010	ATSDR, 2008	RIVM, 2001

1) JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
2) U.S.EPA: U.S. Environmental Protection Agency
3) ATSDR: Agency for Toxic Substabces & Disease Registry
4) RIVM: Dutch National Institute for Public Health and the Environment

Table 5. Estimated exposure for Cd and Pb in the Korean overall population (Cutivated areas and abandoned mine areas)

Sample	Food Intake (g/day)		Exposure of Cadmium (μg/kg bw/day)		Exposure of Lead (μg/kg bw/day)	
	Mean	95^{th} percentile	Mean	95^{th} percentile	Mean	95^{th} percentile
Pulses	0.4	0.0	1.73×10^{-3}	7.77×10^{-3}	4.53×10^{-3}	2.01×10^{-2}
Lettuces	4.5	28.5	1.12×10^{-2}	4.76×10^{-2}	2.00×10^{-2}	8.35×10^{-2}
Pumpkins	9.8	52.5	1.73×10^{-3}	1.93×10^{-2}	7.01×10^{-3}	4.14×10^{-2}
Apples	29.6	220.3	2.03×10^{-3}	1.36×10^{-2}	4.25×10^{-2}	1.98×10^{-1}
Pears	23.1	127.6	1.06×10^{-3}	3.92×10^{-3}	3.43×10^{-2}	1.99×10^{-1}
Tangerin	19.7	158.0	7.07×10^{-3}	3.43×10^{-2}	7.17×10^{-2}	2.87×10^{-1}

노출 평가

노출 평가는 본 모니터링 결과를 사용하여 평가하였으며, 농산물별 전체인구집단의 노출량 추정은 monte-carlo simulation 하에 수행되었다. 노출량 평가는 1일 평균 섭취량과 극단섭취량을 고려하였으며, 납과 카드뮴의 1일 인체 노출량 산출결과는 Table 5와 같다. 섭취량은 2008년 국민건강영양조사 결과를 바탕으로 실제 섭취군의 섭취량을 사용하여 평가하였으므로 농산물의 일반 평균 섭취량을 사용한 결과에 비하여 다소 높게 평가 될 수 있으나, 이들은 확률분포에 의한 확률론적 기법을 사용하여 산출하였기 때문에 실제 섭취군의 실질적인 결과를 반영할 수 있을 것으로 판단된다. 연령별 노출량을 추정한 결과, 2세 이하의 영유아 집단에서 타 연령에 비하여 비교적 높게 나타났으며, 다른 농산물의 경우에도 0～6세 유아시기의 평균적인 노출이 그 이상의 인구집단에 비해 상대적으로 높다는 보고가 있다. 이는 어린 시기에 중금속이 노출될 경우 타 연령대에 비하여 단위 체중 당 섭취율이 높기 때문에 동일한 노출농도에서 일일 노출량이 증가하게 된다는 보고와 함께 본 연구에서도 동일한 결과를 나타내었다(Zaldivar, 1977; Tsuji *et al.*, 2004). 연령별 노출기여도는 2.8～47.83%로 나타났고, 연령별 노출량 산정결과 영유아집단에서부터 성인집단까지 카드뮴은 0.04 × 10^{-8}~5.71 × 10^{-3} μg/kg/b.w./day, 납은 0.10 × 10^{-8}~33.65 × 10^{-3} μg/kg/b.w./day의 노출량 분포특성을 나타내었으며, 2세 이하의 영유아집단을 제외하고는 13～19세와 20세 이상의 성인 집단과 비교 했을 때 노출량에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다($p>0.05$).

Table 6. Hazard Index (HI) for Cd and Pb in the Korean overall population (Cutivated areas and abandoned mine areas)

Sample	HI of Cadmium		HI of Lead		Combined HI	
	Mean	95^{th} percentile	Mean	95^{th} percentile	Mean	95^{th} percentile
Pulses	2.08×10^{-3}	9.36×10^{-3}	1.29×10^{-3}	0.57×10^{-2}	3.37×10^{-3}	1.51×10^{-2}
Lettuces	1.34×10^{-2}	5.73×10^{-2}	0.58×10^{-2}	2.38×10^{-2}	1.92×10^{-2}	8.11×10^{-2}
Pumpkins	2.08×10^{-3}	2.33×10^{-2}	2.00×10^{-3}	1.18×10^{-2}	4.08×10^{-3}	3.51×10^{-2}
Apples	2.44×10^{-3}	1.63×10^{-2}	1.21×10^{-2}	0.56×10^{-1}	1.45×10^{-2}	0.72×10^{-1}
Pears	1.28×10^{-3}	4.72×10^{-3}	0.98×10^{-2}	0.56×10^{-1}	1.11×10^{-2}	0.61×10^{-1}
Tangerin	8.51×10^{-3}	4.13×10^{-2}	2.20×10^{-2}	0.82×10^{-1}	3.05×10^{-2}	0.12

위해도 결정

본 연구에서 선정한 농산물의 위해도 산출은 섭취량에 따른 1일 유해물질 노출량을 산정하여 JECFA에서 제시한 인체 안전수준 함량을 고려하여 산출하였다 (Table 5, 6). 주산단지 및 폐광산 주변지역 농산물 6종의 위해지수를 산출한 결과 평균값 및 95th percentile값 모두 1.0을 초과하지 않았으며, 위해지수가 1.0 이상이면 유해영향 발생이 우려된다고 판단하였다. 조사된 농산물의 평균 섭취량을 고려하여 산출된 카드뮴의 인체노출수준은 평균 $1.06 \times 10^{-3} \sim 7.07 \times 10^{-3}$ μg/kg b.w./day 수준이며, 위해지수는 $1.28 \times 10^{-3} \sim 1.34 \times 10^{-2}$ 로 나타났다. 납의 인체노출수준은 평균 $4.53 \times 10^{-3} \sim 7.72 \times 10^{-2}$ μg/kg b.w./day 수준이며, 위해지수는 $1.29 \times 10^{-3} \sim 2.20 \times 10^{-2}$로 나타났다. 고노출군인 95th percentile의 위해지수는 카드뮴의 경우 $4.13 \times 10^{-3} \sim 1.63 \times 10^{-2}$, 납의 경우 $0.57 \times 10^{-2} \sim 0.56 \times 10^{-1}$로 나타났으므로 고위험군의 경우에도 주산단지 및 폐광산 주변지역의 위해지수는 1.0 이하로 안전한 수준으로 나타났다. 연령별 위해지수 역시 Table 7 에서 보는 바와 같이 2세 이하의 영유아 집단에서 가장 높게 나타났다. 감귤을 제외한 농산물 5종에 대한 폐광산 주변지역 및 일반 주산지역의 위해지수를 비교한 결과, 두류, 상추, 호박, 사과, 배 모두 1.0 이하로 주산지역 및 폐광산 주변지역의 위해지수는 안전한 수준으로 나타났으며, 배에서 폐광산 지역의 카드뮴 및 납에서 조금 높게 나타났지만, 두 지역간 통계적으로 유의한 차이는 없었다($p>0.05$). 따라서 폐광산 인근 지역 농산물섭취를 통한 카드뮴 및 납의 장기간 노출에 의한 인체 위해 가능성은 주산지역와 비교하면 크지 않은 것으로 판단된다 (Fig 2).

국내・외에서 카드뮴 및 납의 노출수준에 기여하는 식품군은 어패류, 채소류, 해조류, 곡류 순이었으며, 채소류가 기여하는 수준은 14～25%로 본 연구의 노출수준과 기여수준을 감안하면 매우 낮은 노출수준이며(Zheng *et al.*, 2007; Shim *et al.*, 2010), 일반적으로 한 종류의 식품을 개별 중금속에 대한 위해평가 시 위해지수가 낮게 나타나는 경우가 있으나, 모든 식품 즉, 다소비 다빈도 식품에서 모니터링하여 위해지수를 합산 할 경우에는 위해지수가 1.0보다 높게 나타날 수 있으므로(Zheng *et al.*, 2007) 모든 식품 섭취 노출에 대한 위해성을 대표할 수 없는 한계가 있다. 그러나 본 연구에서는 다소비 농산물의 위해평가 시 2008 국민건강영양조사자료를 가공하여 평균 섭취량이 아닌 실제 섭취량을 바탕으로 합산 중금속의 위해지수를 분석한 결과 모두 1.0 이하로 안전함을 확인하였으며, 채소류의 기여도를 감안하면 식이를 통한 안전에는 문제가 없는 것으로 판단된다. 인체 위해 가능성을 평가할 경우, 다양한 시나리오 상에서 섭취노출의 위해 가능성을 평가할 때 보다 정확한 위해 평가가 수행될 것으로 판단된다.

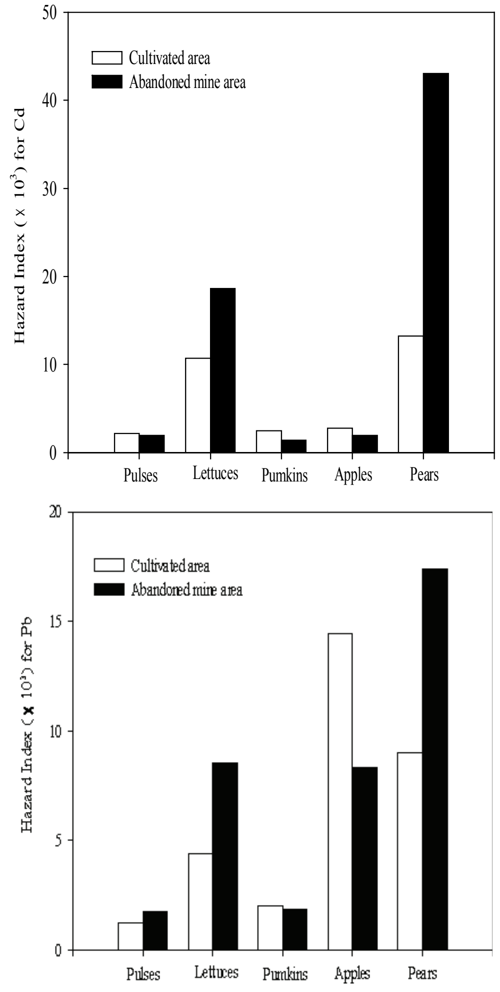

Fig 2. Comparison of hazard index for Cd and Pb between cultivated and abandoned mine area.

Table 7. Harzard Index (HI) for the heavy metals in agricultural products for age-category population

Samples / Heavy metals	≤2		3～6		7～12		13～19		20～64		>65	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Pulses	0.08×10^{-3}	0.05×10^{-3}	0.23×10^{-3}	0.15×10^{-3}	0.05×10^{-3}	0.03×10^{-3}	0.05×10^{-3}	0.03×10^{-3}	0.06×10^{-3}	0.04×10^{-3}	0.07×10^{-3}	0.04×10^{-3}
Lettuces	0.16×10^{-3}	0.07×10^{-3}	0.53×10^{-3}	0.23×10^{-3}	1.27×10^{-3}	0.54×10^{-3}	0.77×10^{-3}	0.33×10^{-3}	2.16×10^{-3}	0.93×10^{-3}	1.28×10^{-3}	0.55×10^{-3}
Pumpkins	1.24×10^{-3}	1.13×10^{-3}	0.69×10^{-3}	0.64×10^{-3}	0.74×10^{-3}	0.63×10^{-3}	0.40×10^{-3}	0.36×10^{-3}	0.61×10^{-3}	0.57×10^{-3}	0.68×10^{-3}	0.60×10^{-3}
Apples	1.31×10^{-3}	6.52×10^{-3}	0.95×10^{-3}	4.73×10^{-3}	0.69×10^{-3}	3.34×10^{-3}	0.19×10^{-3}	0.98×10^{-3}	0.37×10^{-3}	1.85×10^{-3}	0.24×10^{-3}	1.18×10^{-3}
Pears	6.94×10^{-3}	4.21×10^{-3}	2.64×10^{-3}	1.60×10^{-3}	2.34×10^{-3}	1.4×10^{-3}	0.33×10^{-3}	0.19×10^{-3}	1.33×10^{-3}	0.80×10^{-3}	0.93×10^{-3}	0.56×10^{-3}
Tangerines	3.69×10^{-3}	9.59×10^{-3}	2.35×10^{-3}	6.14×10^{-3}	1.52×10^{-3}	4.01×10^{-3}	0.77×10^{-3}	2.02×10^{-3}	0.65×10^{-3}	1.71×10^{-3}	0.58×10^{-3}	1.50×10^{-3}

요 약

본 연구에서는 농산물 6품목(두류, 상추, 호박류, 사과, 배, 감귤)에 대한 카드뮴 및 납의 함량을 조사하였다. 폐광산 인근 주변지역 및 주산지역의 농산물을 각 품목당 150종을 수거하고 모니터링 한 결과, 카드뮴의 평균 함량은 두류 0.007 mg/kg, 상추 0.018 mg/kg, 호박류 0.003 mg/kg, 사과 0.001 mg/kg, 배 0.003 mg/kg, 감귤 0.002 mg/kg이었으며, 호박 2품목을 제외한 나머지 품목에서 Codex 기준 이하였다. 납의 평균 함량은 두류 0.020 mg/kg, 상추 0.032 mg/kg, 호박류 0.011 mg/kg, 사과 0.012 mg/kg, 배 0.007 mg/kg, 감귤 0.020 mg/kg으로 나타났으며, 호박류 및 사과 각각 1품목을 제외한 나머지 품목에서 Codex 기준 이하로 나타났다. 조사된 주산지역 농산물 및 휴・폐광산 인근 주변지역 농산물의 평균함량은 유의한 차이를 보이지 않았다. 주산지역 및 폐광산 인근 주변지역의 농산물의 위해지수(HI)를 비교한 결과 두지역간 통계적으로 유의한 차이는 없었으며, 모든 연령 및 성별 인구 집단에서 1.0을 초과하지 않았다. 따라서 폐광산 인근 지역 농산물섭취를 통한 카드뮴 및 납의 장기간 노출에 의한 인체 위해 가능성은 주산지역에 비해 크지 않은 것으로 판단되었다.

감사의 글

This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ006355)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

참고문헌

Choi, C.W., Moon, J.H., Park, H.S., Ryeom, T.K., Lee, K.H., Lee, H.M., 2009. A study on the establishment of Korean PTWI for cadmium based on the epidemiological data. *J. Food Hyg. Safety.* 24, 378-384.

Fergusson, J.E., 1990. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon press*, Oxford (UK).

Ikebe, K., Nishimune, T., Sueki, K., 1990. Contents of 17 metal elements in food determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (vegetables, fruits, potatoes and fungi). *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 31. 382-393.

Jarup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Brt Med J.* 68, 167-182.

Kim, M.H., Lee, Y.D., Park, H.J., Park, S.K., Lee, J.O., 2005. Contents of heavy metals in soybean curd and strarch jelly consumed in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37, 1-5.

Kim, M.H., Kim, J.S., Sou, Y.S., Jeong, S.Y., Lee, J.U., 2004. Contents of toxic metals in fruits available on Korean market. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36, 523-526.

Krejpcio, Z., Sionkowski, S., Batela, J., 2005. Safety of fresh fruits and juices available on the Polish market as determined by heavy metal residues. *J. Environ. Stud.* 14, 877-881.

Kim, H.Y., Kim, J.I., Kim, J.C., Park, J.E., Lee, K.J., Kim, S.I., Oh, J.H., Jang, Y.M., 2009. Survey of Heavy metal contents of circulating agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41, 238-244.

Kim, J.Y., Kim, K.Y., Ahn, J.S., Ko, I.W., Lee, C.H., 2005. Investigation and risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea. *Environ. Geochem. Health* 27, 193-203.

Lee, H.M., Jung, K.H., 2008. Risk Assessment for identifying maximum level of hazarddous chemicals in foods. *J. Food Hyg. Safety.* 23, 80-84.

Lee, T.J., Kim, K.C., Shin, I.C., Han, K.S., Shim, T.H., Ryu, M.J., Lee, J.K., 1996. Survey on the contents of trace heavy metals in agricultural products of Gangwon-do. *Rep.Inst.Health Environ.* 7, 75-87.

Lee, J.H., Seo, J.W., An, E.S., Kuk, J.H., Park, J.W., Bae, M.S., Park, S.W., Yoo, M.S., 2011. Monitoring of heavy metals in fruits in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43, 230-234.

Lee, H.S., Cho, Y.H., Park, S.O., Kye, S.H., Kim, B.H., Hahm, T.S., Kim, M., Lee J.O., Kim, C.I., 2006. Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium, lead and mercury. *J. Food. Compos. Anal.* 19, S31-S37.

Lee, S.D., Jung, J.Y., Choi, K.H., Lee, J.T., Park, H.M., Shin, H.T., 2010. Risk analysis and estimating consumption of heavy metal from intake of oriental medicines. *J. Env. Hlth. Sci.* 36, 14-19.

Park, J.S., Lee, M.K., 2002. A study on contents of heavy and trace metal of the agricultural products around mines located in Chollanamdo. Korean. *J. Food Nutr.* 15, 64-69.

Shim, J.Y., Oh, H.S., Jang, M.R., Lee, Y.A., Lee, R.K., Kim, M.A., Lee, H.J., Lee, S.M., Cho, T.Y., 2010. Monitoring of lead and cadmium contents of vegetables in Korea. *J. Food Hyg. Safety.* 25, 395-401.

Tsuji, J.S., Benson, R., Schoof, R.A., Hook, G.C., 2004.

Health effect levels for risk assessment of childhood exposure to arsenic, Regul. *Toxicol. Phamacol.* 39, 99-110.

Triphathi, R.M., Raghunath, R., Krishnamoorthy, T.M., 1997. Dietary intake of heavy metals in Bombay City, India. *Sci Total Environ*. 208, 149-159.

Welton, B.D., Peterson, D.P., Moretti, E.S., Dare, H., Bhattacharyya, M.H., 1997. Skeletal changes in multiparous, nulliparous and ovariectomized mice fed either a nutrient sufficient or deficient diet containing cadmium, *Toxicologyl*. 119. 103-121.

Zaldivar, R., Guillier, A., 1977. Environmental and clinical investigations on edemic chronic arsenic poisoning in infants and children. *Hyg.Abt.Org.Reihe B*. 165, 226-234.

Zeng, X.B., Li, L.F., Mei, X.R., 2008. Heavy metal content in chinese vegetable plantation land soils and related source analysis. *Agric Sci China.* 7, 1115-1126.

Zheng, N., Wang, Q., Zhang, X., Zheng, D., Zhang, Z., Zhang, S., 2007. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China. *Sci. Total Environ*. 28, 189-93.