

서울시 유통 소금의 중금속 함량 및 안전성 평가

김애경[†] · 조성자 · 광재은 · 금진영 · 김일영 · 김정현 · 채영주

서울시보건환경연구원

Heavy Metal Contents and Safety Evaluation of Commercial Salts in Seoul

Ae-Kyung Kim[†], Sung-Ja Cho, Jae-Eun Kwak, Jin-Young Kum,
Il-Young Kim, Jung-Hun Kim, and Young-Zoo Chae

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment,
Gyeonggi-do 427-070, Korea

Abstract

This study was to investigate the heavy metal content of 55 commercial salts in the Seoul area. There were 22 types of solar sea salt, 17 types of processed salt and 16 types of reworked salt. Looked at another way, there were 22 types of domestic salt and 33 types of salt imported from France, the U.S., Japan, Australia, New Zealand, and Argentina. The samples were measured using both a mercury analyzer and an Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). The average heavy metal contents for commercial salts were Pb 0.281 ± 0.344 , Cd 0.035 ± 0.221 , Cr 0.364 ± 0.635 , Cu 0.182 ± 0.313 , As 0.046 ± 0.062 , Ni 0.155 ± 0.247 , Al 5.753 ± 10.746 , Co 0.028 ± 0.211 and Hg 0.001 ± 0.001 mg/kg. The leads were detected highly in solar sea salt rather than in processed salt or reworked salt. Also chrome, arsenic and nickel were found more in processed salt. There were large differences in aluminum content between imported solar sea salt and processed salt. Aluminum was highly detected in French products, showing that salt can be affected by regional differences. The weekly average intakes of Pb, Cd, Cr, Cu, and Hg from commercial salt were 1.652% (0.000~6.754), 0.372% (0.000~7.214), 3.177% (0.000~26.279), 0.008% (0.001~0.049), and 0.031% (0.000~0.094) respectively compared with Provisional Tolerable Weekly Intakes established by the Joint FAO/WHO Expert Committee for the evaluation of food safety. The content of heavy metals from commercial salts was determined to be at safe levels.

Key words: commercial salts, heavy metals, PTWI

서 론

식염의 역사는 동양이 4700여년, 서양은 3500여년으로 염의 기원은 인류의 역사와 같이 태고시대였음을 알 수 있다(1). 아울러 소금은 인간과 모든 생명체의 생존에 필수적인 무기물 소재로 짠맛을 내는 조미료와 방부력을 갖는 보존료로서 뿐만 아니라, 생체내의 신경이나 근육 흥분성을 유지하고 신진대사를 촉진할 뿐만 아니라 체액과 세포의 삼투압을 일정하게 조절하고 산과 알칼리의 균형을 이루게 하여 정상적인 생리기능을 유지하는 생체조절 인자로서도 중요한 물질이다(2).

그러나 소금의 과도한 섭취는 고혈압의 주요한 원인이 되며, 심장병, 뇌졸중 등의 심혈관 질환과 관련되어 있을 뿐만 아니라 위염, 위암 등의 원인이 될 가능성이 있다는 연구가 보고되어 있기 때문에 최근에 들어서는 개인에 맞는 적정량의 소금 섭취가 강조되고 있다. WHO의 적정소금 섭취량은 5 g이며 미국과 영국은 6 g이다(3). 우리나라의 경우 여러

가지 고추장, 된장, 간장 등의 장류 및 김치류 등의 전통적인 식단으로 인해 WHO나 미국의 권장량을 준수하는 것은 현실적으로 어려움으로써 이보다 두 배 높은 10 g 이하지만 실제로 성인이 평균적으로 하루에 섭취하는 소금의 양은 13.5 g으로 WHO의 약 2.5배 높다(4).

그리고 우리나라 식품위생법에서는 소금(식염)을 제조 및 가공방법에 따라 천일염, 정제소금, 재제소금, 태움·용융소금, 기타소금, 가공소금으로 분류하고 있다(4). 광물로 분류되던 천일염이 2008년부터 국내에서는 식품으로 분류되면서 천일염의 식품산업으로 발전이 지속적으로 이루어지고 있다(5).

또한 공업의 발달과 함께 발생한 해양오염 등으로 인해 해수오염에 따른 천일염의 안전성에 대한 우려가 점점 높아지고 있어 최근에는 천일염이 직접 식탁용으로 사용되는 경우가 없으며 김장용, 절임류, 수산가공용의 용도로 사용되고 있다. 아울러 건강에 대한 관심이 많아지면서 각종 가공염의 소비도 증가하고 있는 추세이며 기능성을 강조한 값비싼 수

[†]Corresponding author. E-mail: akkim@seoul.go.kr
Phone: 82-2-570-3231, Fax: 82-2-570-3234

입 소금들도 시중에 유통되고 있다. 이와 함께 그 동안 저평가가 되었던 천일염의 영양적, 경제적 가치에 대해 재고하자는 목소리가 높아지고 있으며, 천일염의 생산지와 위생관리 등에 대한 관심도 커져 가고 있다(6). 하지만 아직도 천일염의 경우 주요 소금 제조원인 해수의 오염이 각종 폐수 및 생활하수의 유입으로 인해 여러 가지 중금속 및 독성물질에 노출되어 있으므로 국민건강에 위협을 줄 가능성이 높아지고 있다(4). 따라서 본 연구는 서울에 유통되고 있는 소금을 천일염, 가공소금, 재제소금으로 나누어 중금속 함량을 조사하고, 소금을 통한 중금속 섭취량의 위험도를 평가함으로써 안전성을 확보하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

2010년 1~10월중 서울지역 백화점 및 대형마트 등에서 유통되고 있는 천일염 22건, 가공소금 17건, 재제소금 16건을 대상으로 총 55건을 구입하여 포장단위로 잘 섞고, 분쇄 후 체로 쳐서 폴리에틸렌 필름에 밀봉 포장하여 실온에 보관하여 사용하였다.

시약 및 초자

본 연구에 사용된 증류수는 NANOPURE TII(Thermo Scientific, Dubuque, IA, USA)을 이용하여 18.2 MΩ 수준으로 정제하여 사용하였고, 분해용 시약으로는 유해중금속용 질산(Osaka Co. Ltd., Osaka, Japan)을 사용하였다. 실험 초자는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재질을 사용하였으며, 5%(v/v) 질산에 24시간 보관한 후 초순수로 깨끗하게 씻은 상태로 사용하였다. ICP-OES 분석을 위한 표준용액은 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트 혼합 표준용액 1000 mg/kg(MERCK, Darmstadt, Germany)를 5% 질산에 희석하여 사용하였으며, 수은은 별도로 표준용액 1000 mg/kg(MERCK)를 5% 질산에 희석하여 사용하였다.

중금속 분석

중금속 분석은 균질화 된 시료 4 g을 5% HNO₃ 가하여 100 mL로 한 후 시험용액으로 사용하였으며, 시험용액은 ICP-OES(Varian 730-ES, Varian, Melbourne, Australia)를 이용하여 측정하였고, 기기분석 조건과 원소별 측정과장은 Table 1과 같다. 수은분석은 별도로 시료 약 0.1 g을 취하여 가열기화금아말감법(Combution gold amalgamation method)에 따라 mercury analyzer(Hydra-C, Teledyne leeman Labs, Hudson, NH, USA)를 이용하여 측정하였으며, 기기조건은 Table 2와 같다.

검출한계 및 정량한계

검량선은 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트 혼합 표준용액 1000 mg/kg을 5% 질산에 희석하여 0.05~10 mg/kg으로 조제한 뒤, ICP-OES를 측정하였으며,

Table 1. Operating conditions of ICP-OES

Parameter	Condition
Wavelength	Pb: 220.353 nm
	Cd: 226.502 nm
	Cr: 267.716 nm
	Cu: 327.395 nm
	As: 188.980 nm
	Ni: 231.604 nm
	Al: 396.152 nm
	Co: 230.786 nm
RF Power	1250 W
Plasma gas flow	15 mL min ⁻¹
Nebulizer gas flow	0.70 mL min ⁻¹
Auxiliary gas flow	1.5 mL min ⁻¹
Sample flow rate	1.25 mL min ⁻¹

Table 2. Operating conditions of mercury analyzer instrument

Drying temp.	300°C
Drying time	140 sec
Decomposition temp.	800°C
Decomposition time	120 sec
Purge time	60 sec
Amalgam time	30 sec
Record time	60 sec

수은은 1000 mg/kg의 표준용액을 희석하여 0.05~100 µg/kg으로 조제한 뒤 mercury analyzer로 측정 후 검출한계 및 정량한계를 구하였다.

회수율 및 표준인증물질 측정

납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트의 경우 sodium chloride(SIGMA-ALDRICH, St. Louis, MO, USA)를 분석시료와 동일하게 처리한 후 ICP-OES로 측정하였으며, 이 sodium chloride에 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트의 혼합 표준용액을 0.2 mg/kg이 되도록 첨가하여 분석시료와 동일하게 처리한 후 ICP-OES로 동일한 분석조건에서 측정하여 회수율 및 변동계수를 구하였다. 또한 수은의 회수율은 표준인증물질 mess-3를 mercury analyzer로 측정하여 회수율 및 변동계수를 구하여 분석법을 검증하고 분석결과의 신뢰성을 확인한 결과는 Table 3과 같다.

통계처리

분석결과는 SPSS package(version 12.0KO, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 시료의 평균, 표준편차, 범위를 구하였다. 각 시료간의 유의성은 독립표본 t-검정, ANOVA test를 이용하여 분산분석 후 α=0.05 수준에서 던칸 다중위검증법(Duncan's multiple range test)을 실시하였다.

결과 및 고찰

검출한계 및 정량한계

납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트 8종

Table 3. The recovery of heavy metals by ICP-OES and mercury analyzer

Element	N ¹⁾	Certified (mg/kg)	Measured (mg/kg)	Coefficient of variation (%)	Recovery (%)
		Mean ± SD	Mean ± SD		
Pb	5	0.2 ²⁾	0.165 ± 0.004	2.4	82.6
Cd	5	0.2 ²⁾	0.169 ± 0.002	1.2	84.7
Cr	5	0.2 ²⁾	0.154 ± 0.001	0.6	77.2
Cu	5	0.2 ²⁾	0.175 ± 0.002	1.1	87.5
As	5	0.2 ²⁾	0.183 ± 0.011	6.0	91.3
Ni	5	0.2 ²⁾	0.157 ± 0.001	0.6	78.3
Al	5	0.2 ²⁾	0.200 ± 0.017	8.5	99.8
Co	5	0.2 ²⁾	0.153 ± 0.003	2.0	76.5
Hg	5	0.091 ± 0.009	0.088 ± 0.004	4.5	96.5

¹⁾Number of samples.

²⁾Values are not certified and are given for information only.

의 중금속 검량선은 모두 0.9999 이상의 정의 상관관계(r^2)를 보였으며, 수은은 검량선을 작성한 결과 0.9997 이상의 정의 상관관계(r^2)를 나타내었다.

또한 ICP-OES와 Mercury Analyzer를 이용한 각각 금속별 표준용액 측정값을 토대로 표준편차와 검량선 기울기에 근거하여 다음과 같은 방법에 따라 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 구한 결과 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트의 검출한계는 0.0054, 0.0005, 0.0014, 0.0007, 0.0122, 0.0029, 0.0050, 0.0030 mg/kg이었고, 정량한계는 0.0361, 0.0025, 0.0045, 0.0037, 0.0406, 0.0097, 0.0208, 0.0099 mg/kg이었다. 수은은 반응의 표준편차와 검량선 기울기에 근거하여 다음과 같은 방법에 따라 검출한계와 정량한계를 계산한 결과 각각 0.047, 0.155 mg/kg이었다.

$$LOD = 3 \times \frac{\text{Standard deviation of the blank}}{\text{The slope of the calibration curve}}$$

$$LOQ = 10 \times \frac{\text{Standard deviation of the blank}}{\text{The slope of the calibration curve}}$$

정확도 및 정밀도

실험방법의 유효성 검증을 위해 회수율에 따른 정확도와 정밀도를 살펴본 결과는 Table 3과 같다.

정확도를 확인하기 위해 Table 3과 같이 측정된 결과 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트, 수은의 회수율은 각각 82.6, 84.7, 77.2, 87.5, 91.3, 78.3, 99.8, 76.5, 96.5%였다. 또한 정밀도를 파악하기 위해 변동계수(coefficient of variation, %)를 구하였으며, 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트, 수은은 각각 2.4, 1.2, 0.6, 1.1, 6.0, 0.6, 8.5, 2.0, 4.5%였다.

중금속 함량

서울시내에 유통 중인 소금 중 천일염 22건, 가공소금 17건, 제제소금 16건을 대상으로 총 55건을 대상으로 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트, 수은 함량을 분석한 결과는 Table 4와 같으며, 국산과 수입산으로 나누어 Table 5에 나타내었다.

소금의 중금속 규제 현황을 살펴보면 납은 2.0 mg/kg 이하, 카드뮴은 0.5 mg/kg 이하, 비소는 0.5 mg/kg 이하, 수은은 0.1 mg/kg 이하로 설정되어 있다.

납 함량은 국산 천일염은 0.301 ± 0.283 mg/kg으로 나타났고 수입산 천일염은 0.496 ± 0.271 mg/kg으로 나타났으며, 가공소금은 국산의 경우 0.191 ± 0.119 mg/kg, 수입산의 경우 0.277 ± 0.205 mg/kg 검출되었다. 제제소금의 경우 국산은 0.136 ± 0.716 mg/kg, 수입산은 0.184 ± 0.156 mg/kg 측정되어 수입산 천일염이 가장 높은 평균 함량을 보였으나, 식염의 기준치인 2.0 mg/kg 이하로 검출되었다.

납은 산업계에 다양한 사용으로 인해 주목받는 미량금속으로 인체에 축적되어 독성이 강하고, 중독 증상으로는 헤모글로빈 합성저해 및 혈구 수면 단축으로 인한 빈혈, 식욕부진, 소화불량, 뇌신경장애 등이 알려져 있다(7). 또한 납은 인체 내에서 쉽게 배설되지 않으며 체내에서 축적되어 영양소 대사 이상과 조직의 기능장애를 일으키고, 급·만성 질환을 유발하는 것으로 알려져 있다. 효소활동에도 영향을 주어 질병이나 알레르기 등의 감염성을 높이는 등 면역기능에 부정적 영향을 미친다(6). Lee 등(6)이 전남에서 생산된 천일염의 납의 분포를 분석한 결과 천일염 433종 중 333종인 76.9%의 천일염에서는 납이 검출되지 않았으며, 검출된 천일염의 경우도 모두 기준치인 2 ppm 이하로 측정되었다. 또한 Song 등(8)이 경기·인천지역에서 생산, 유통되는 천일염 70건에 대해 조사한 납 평균함량은 0.0466 mg/kg이었고, Hwang(9)이 보고한 우리나라 일부 소금의 중금속 함량조사에서 전남산 천일염의 납 평균 함량 0.0504 mg/kg, Lee 등(6)의 국내의 191개 천일염 시료의 납 평균함량 0.086 mg/kg과는 많은 차이를 보였으며, Hong 등(10)이 보고한 시판되는 천일염의 납 평균 함량 0.124 ± 0.035 mg/kg과도 다소 차이를 나타내었다. Yang 등(2)은 44개 전남산 천일염의 납 함량은 0.049 ~ 1.752(평균 0.223) mg/kg으로 국산 천일염과 비교했을 때 다양한 범위를 나타내어 비슷하였다. 한편 Shin 등(11)이 국내산 천일염에서 0.61 mg/kg을, Jo와 Shin(12)이 전북도내 천일염에서 0.78 ± 0.09 mg/kg, Park 등(13)이 조사한 전남산 천일염에서 0.61 mg/kg을 보고한 바 있다.

Table 4. The content of heavy metals in edible salts

Parts	N ¹⁾	Pb	Cd	Cr	Cu	As
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Solar sea salt	22	0.353±0.287 ^a (0.079~1.080)	0.019±0.052 ^a (0.000~0.323)	0.193±0.175 ^a (0.011~0.662)	0.162±0.221 ^a (0.016~1.100)	0.040±0.062 ^a (0.000~0.306)
Processed salt	17	0.242±0.178 ^b (0.000~0.723)	0.018±0.029 ^a (0.002~0.127)	0.799±0.993 ^b (0.000~3.530)	0.193±0.156 ^a (0.014~0.618)	0.065±0.069 ^b (0.000~0.270)
Reworked salt	16	0.154±0.111 ^b (0.029~0.636)	0.006±0.008 ^a (0.000~0.036)	0.124±0.103 ^a (0.011~0.410)	0.113±0.080 ^a (0.018~0.418)	0.033±0.052 ^a (0.000~0.194)
Total	55	0.281±0.344 (0.000~1.080)	0.035±0.221 (0.000~0.323)	0.364±0.635 (0.000~3.530)	0.182±0.313 (0.014~1.100)	0.046±0.062 (0.000~0.306)
Parts	N ¹⁾	NI	Al	Co	Hg	
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
Solar sea salt	22	0.093±0.118 ^a (0.000~0.540)	7.582±12.394 ^a (0.545~58.700)	0.010±0.041 ^a (0.000~0.250)	0.001±0.001 ^a (0.000~0.003)	
Processed salt	17	0.328±0.375 ^b (0.000~1.420)	7.879±12.240 ^a (0.523~39.900)	0.011±0.028 ^a (0.000~0.143)	0.001±0.001 ^a (0.000~0.002)	
Reworked salt	16	0.066±0.064 ^a (0.000~0.227)	0.979±0.526 ^b (0.358~2.870)	0.001±0.002 ^a (0.000~0.011)	0.001±0.001 ^a (0.000~0.002)	
Total	55	0.155±0.247 (0.000~1.420)	5.753±10.746 (0.358~58.700)	0.028±0.211 (0.000~0.250)	0.001±0.001 (0.000~0.002)	

¹⁾Number of samples. ^{a-c}Means with different letters differ significantly from each other (p<0.05).

Table 5. The comparison of heavy metals in edible salts

Parts	N ¹⁾	Pb	Cd	Cr	Cu	As	
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
Solar sea salt	domestic	16	0.301±0.283* (0.079~1.080)	0.008±0.007 (0.000~0.021)	0.156±0.177* (0.011~0.662)	0.107±0.092* (0.016~0.508)	0.029±0.047* (0.000~0.183)
	import	6	0.496±0.271 (0.114~0.880)	0.046±0.095 (0.000~0.323)	0.326±0.189 (0.048~0.444)	0.307±0.368 (0.070~1.100)	0.070±0.086 (0.000~0.306)
Processed salt	domestic	7	0.191±0.119 (0.009~0.470)	0.011±0.006 (0.002~0.027)	1.572±1.072* (0.472~3.530)	0.108±0.045* (0.058~0.228)	0.044±0.038 (0.000~0.120)
	import	10	0.277±0.205 (0.000~0.723)	0.022±0.037 (0.000~0.127)	0.258±0.419 (0.000~1.590)	0.252±0.179 (0.014~0.618)	0.052±0.070 (0.000~0.270)
Reworked salt	domestic	10	0.136±0.716 (0.029~0.343)	0.005±0.006 (0.000~0.023)	0.125±0.123 (0.011~0.410)	0.085±0.036* (0.018~0.150)	0.038±0.050 (0.000~0.170)
	import	6	0.184±0.156 (0.061~0.636)	0.008±0.011 (0.000~0.036)	0.123±0.060 (0.037~0.214)	0.159±0.109 (0.037~0.418)	0.026±0.056 (0.000~0.194)
Total	55	0.281±0.344 (0.000~1.080)	0.035±0.221 (0.000~0.323)	0.364±0.635 (0.000~3.530)	0.182±0.313 (0.014~1.100)	0.046±0.062 (0.000~0.306)	
Parts	N ¹⁾	NI	Al	Co	Hg		
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
Solar sea salt	domestic	16	0.054±0.079* (0.000~0.272)	3.123±3.839* (0.990~19.300)	0.001±0.003 (0.000~0.015)	0.001±0.001 (0.000~0.003)	
	import	6	0.196±0.144 (0.017~0.540)	19.47±18.63 (0.545~58.700)	0.035±0.075 (0.000~0.250)	0.001±0.000 (0.000~0.001)	
Processed salt	domestic	7	0.597±0.400* (0.129~1.420)	1.879±0.313* (1.290~2.420)	0.002±0.004 (0.000~0.250)	0.001±0.001 (0.000~0.002)	
	import	10	0.140±0.212 (0.000~0.822)	12.078±14.664 (0.523~39.900)	0.017±0.035 (0.000~0.143)	0.001±0.001 (0.000~0.002)	
Reworked salt	domestic	10	0.063±0.069 (0.000~0.227)	0.960±0.462 (0.358~1.860)	0.001±0.002 (0.000~0.006)	0.001±0.001 (0.000~0.002)	
	import	6	0.072±0.058 (0.011~0.197)	1.069±0.658 (0.606~2.870)	0.001±0.003 (0.000~0.011)	0.001±0.001 (0.000~0.002)	
Total	55	0.155±0.247 (0.000~1.420)	5.753±10.746 (0.358~58.700)	0.028±0.211 (0.000~0.250)	0.001±0.001 (0.000~0.002)		

¹⁾Number of samples. *p<0.05.

카드뮴은 국산 천일염이 0.008 ± 0.007 mg/kg으로 나타났고 수입산 천일염은 0.046 ± 0.095 mg/kg으로 검출되었으며, 가공소금은 국산의 경우 0.011 ± 0.006 mg/kg, 수입산의 경우 0.022 ± 0.037 mg/kg 측정되었다. 재제소금의 경우 국산은 0.005 ± 0.006 mg/kg, 수입산은 0.008 ± 0.011 mg/kg으로 나타나 카드뮴 또한 식염의 기준치인 0.5 mg/kg보다 매우 낮게 검출되었으며, 수입산 천일염에서 다른 제품에 비해 높게 잔류하여 납과 비슷한 양상을 보였다. 카드뮴은 중금속 중에서도 오염지역의 오염 정도를 판단하는 기준적인 원소로 알려져 있으며, 카드뮴이 심각하게 오염된 지역에서는 고혈압 등 순환기 계통의 환자들이 많고 사망과 빈혈이 초래되는 것이 지적된바 있는데 이는 카드뮴이 다른 2가 이온인 구리, 아연, 철의 흡수를 방해하기 때문인 것으로 추정되고 있다. 급성중독 증세는 멀미, 구토, 설사, 두통, 심한 통증, 근육통 등이며 만성중독의 경우에는 간이나 신장에 피해를 주어 단백뇨를 일으키며 장기간 노출 시 빈혈, 골 소실 및 결절 등의 증상이 일어난다(7). 또한 Lee 등(6)은 체내에서 10~30년 생물학적 반감기를 지니고 있어 먹이연쇄에 의하여 축적될 경우 독성을 나타내기도 하며, 중독으로 인해 칼슘대사의 장애를 일으켜 골다공증과 같은 골격계 장애의 원인이 되기도 한다. 그리고 전체 천일염의 78.3%인 339종의 천일염에서 카드뮴이 검출되지 않았으며, 79종인 18.3%에서 0.1 ppm 이하로 검출되었고, 11종과 1종에서 0.11~0.2 ppm과 0.21~0.3 ppm 검출되었다고 보고하였다. Yang 등(2)은 전남산 천일염의 카드뮴 함량은 0.000~0.054 mg/kg(평균 0.010)의 낮은 범위를 보였는데 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다. 천일염의 카드뮴 함량에 대한 연구 보고로는 Shin 등(11)이 국내산 천일염에서, Jo와 Shin(12)이 전북도내 천일염에서 카드뮴이 검출되지 않았다고 하였고, Son 등(8)이 경기, 인천지역에서 생산, 유통되는 천일염 70건을 분석한 결과 0.003 mg/kg이 함유되어 있다고 하였다. Hong 등(10)이 보고한 시판되는 천일염의 카드뮴 평균함량 0.031 ± 0.008 mg/kg, Hwang(9)이 보고한 우리나라의 일부 소금의 중금속 함량 조사에서 시판되는 천일염의 카드뮴 평균함량 0.044 mg/kg이었으며, Park 등(13)이 조사한 전남산 천일염 카드뮴 함량은 0.05~0.31 mg/kg으로 가장 높은 수치를 보고한 바 있다.

크롬은 국산 천일염이 0.156 ± 0.177 mg/kg으로 나타났고 수입산 천일염은 0.326 ± 0.189 mg/kg으로 검출되었으며, 가공소금은 국산의 경우 1.572 ± 1.072 mg/kg, 수입산의 경우 0.258 ± 0.419 mg/kg 측정되었다. 재제소금의 경우 국산은 0.125 ± 0.123 mg/kg, 수입산은 0.123 ± 0.060 mg/kg으로 나타났다. 국산 가공소금의 경우 $0.472 \sim 3.530$ mg/kg으로 다양한 범위를 보였으며, 다른 제품보다 해조류나 함초를 이용한 가공소금에서 유의적으로 높은 경향을 보였다. 따라서 소금의 기준 규격에는 없지만 관리가 필요할 것으로 생각된다. 크롬이 인체에 유해하게 작용하는 것은 6가크롬을 포함

하는 크롬산과 중크롬산이며 호흡기, 피부 등을 통해 체내로 유입되어 간, 신장, 골수에 축적되며 신장, 대변을 통해 배출되나 과량 섭취 시 간의 케양이나 변성을 일으키며 호흡기암의 추정물질로 규정되어 있다(7).

구리는 국산 천일염이 0.107 ± 0.092 mg/kg, 수입산 천일염은 0.307 ± 0.368 mg/kg으로 나타났으며, 가공소금은 국산의 경우 0.108 ± 0.045 mg/kg, 수입산의 경우 0.252 ± 0.179 mg/kg 검출되었다. 재제소금의 경우 국산은 0.085 ± 0.036 mg/kg, 수입산은 0.159 ± 0.109 mg/kg으로 측정되었으며, 수입산 천일염이 다른 제품에 비해 높게 잔류하여 납과 비슷한 양상을 나타내었다. 구리는 인체의 구성성분으로서 신장, 간장, 조직에 함유되어 있으며 단백질과 결합하여 금속의 운반체, 철의 산화에 관여하는 등 필수성분이나 과량섭취 시 복통, 오심, 구토, 설사, 저혈압, 흑독증, 위장관의 자극, 황달 및 간장과 신장의 퇴화를 유발한다(7).

비소는 국산 천일염이 0.029 ± 0.047 mg/kg, 수입산 천일염은 0.070 ± 0.086 mg/kg으로 나타났으며, 가공소금은 국산의 경우 0.044 ± 0.038 mg/kg, 수입산의 경우 0.052 ± 0.070 mg/kg이 검출되었다. 재제소금의 경우 국산은 0.038 ± 0.050 mg/kg, 수입산은 0.026 ± 0.056 mg/kg으로 측정되어 모든 소금에서 기준치인 0.5 mg/kg보다 매우 낮은 수치를 보였다. 비소는 유기와 무기로 나누어지는데 유기비소는 자연식품 중에도 포함되어 있으나 배설되므로 거의 독성이 없지만, 무기 비소의 경우 몸 조직에 축적되어 중대한 영향을 끼치며, 비소 중독은 빈혈, 위장, 간장 장애, 신경염, 고혈압, 심장 기능 장애, 피부 각질화의 원인이 된다(7). Yang 등(2)은 전남산 천일염의 비소는 검출되지 않거나 미량으로 검출되는 수준으로 비슷한 결과를 보였다.

니켈의 평균 검출량은 국산천일염이 0.054 ± 0.079 mg/kg, 수입산 천일염은 0.196 ± 0.144 mg/kg을 보였으며, 가공소금의 경우 국산은 0.597 ± 0.400 mg/kg, 수입산은 0.140 ± 0.212 mg/kg, 재제소금은 국산은 $0.063 \sim 0.069$ mg/kg, 수입산은 0.072 ± 0.058 mg/kg을 보였다. 국산 가공소금에서 가장 높게 검출되어 Cr과 비슷한 경향을 보였다.

알루미늄은 국산 천일염이 3.123 ± 3.839 mg/kg, 수입산 천일염은 19.47 ± 18.63 mg/kg, 가공소금은 국산의 경우 1.879 ± 0.313 mg/kg, 수입산의 경우 12.078 ± 14.464 mg/kg 검출되었다. 재제소금의 경우 국산은 0.960 ± 0.462 mg/kg, 수입산은 1.069 ± 0.658 mg/kg으로 측정되었다. 특히 수입산 천일염과 가공소금에서 잔류량이 높게 나타났으며 시료간의 큰 차이를 보였다. 수입 제품 중 프랑스 제품에서만 높은 수치를 나타내어 지역적인 영향으로 판단된다.

코발트와 수은의 평균 검출량은 모든 시료에서 미량이거나 검출되지 않았으며, 시료간의 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 수은은 생체 내에서 신장, 간장 및 신경계 등 선택 기관에 대해 독성이 높으며, 유기 및 원소 수은은 지용성으로 중추 신경계에 분포하고 신경장애를 유발한다. 또한 무기

Table 6. Total weekly intakes of heavy metals in edible salts

Parts	N ¹⁾	Pb		Cd		Cr		Cu		Hg	
		Total weekly intake(ug/kg bw/week) mean(range)	%PTWI ²⁾ mean(range)	Total weekly intake(ug/kg bw/week) mean(range)	%PTWI ³⁾ mean(range)	Total weekly intake(ug/kg bw/week) mean(range)	%PTWI ⁴⁾ mean(range)	Total weekly intake(ug/kg bw/week) mean(range)	%PTWI ²⁾ mean(range)		
Solar sea salt	domestic	0.471 (0.124~1.688)	1.882 (0.494~6.754)	0.013 (0.000~0.033)	0.179 (0.000~0.469)	0.244 (0.017~1.035)	1.161 (0.082~4.928)	0.167 (0.025~0.794)	0.005 (0.001~0.023)	0.002 (0.000~0.003)	0.031 (0.000~0.063)
	import	0.775 (0.178~1.376)	3.102 (0.713~5.503)	0.072 (0.000~0.505)	1.027 (0.000~7.214)	0.510 (0.075~0.694)	2.427 (0.357~3.305)	0.480 (0.109~1.720)	0.014 (0.003~0.049)	0.002 (0.000~0.002)	0.031 (0.000~0.031)
Processed salt	domestic	0.299 (0.014~0.735)	1.194 (0.056~2.939)	0.017 (0.003~0.042)	0.246 (0.045~0.603)	2.458 (0.738~5.519)	11.703 (3.514~26.279)	0.169 (0.091~0.356)	0.005 (0.003~0.010)	0.002 (0.000~0.005)	0.031 (0.000~0.094)
	import	0.433 (0.000~1.130)	1.732 (0.000~4.521)	0.034 (0.000~0.199)	0.491 (0.000~2.836)	0.403 (0.000~2.486)	1.921 (0.000~11.837)	0.394 (0.022~0.966)	0.011 (0.001~0.028)	0.002 (0.000~0.003)	0.031 (0.000~0.063)
Reworked salt	domestic	0.213 (0.045~0.536)	0.850 (0.181~2.145)	0.008 (0.000~0.036)	0.112 (0.000~0.514)	0.195 (0.017~0.641)	0.931 (0.082~3.052)	0.133 (0.028~0.235)	0.004 (0.001~0.007)	0.002 (0.000~0.003)	0.031 (0.000~0.063)
	import	0.288 (0.095~0.994)	1.151 (0.381~3.977)	0.013 (0.000~0.056)	0.179 (0.000~0.804)	0.192 (0.058~0.335)	0.916 (0.275~1.593)	0.249 (0.058~0.653)	0.007 (0.002~0.019)	0.002 (0.000~0.003)	0.031 (0.000~0.063)
Total	55	0.413 (0.000~1.688)	1.652 (0.000~6.754)	0.026 (0.000~0.505)	0.372 (0.000~7.214)	0.667 (0.000~5.519)	3.177 (0.000~26.279)	0.265 (0.022~1.720)	0.008 (0.001~0.049)	0.002 (0.000~0.005)	0.031 (0.000~0.094)

¹⁾Number of samples. ²⁾Total weekly intake+PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake by Joint WHO/FAO)
³⁾Total weekly intake+RfD (Values are equivalent of PTDI derived from chronic oral reference dose available from U.S. EPA IRIS database×7)
⁴⁾Total weekly intake+{PMTDI (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake by Joint WHO/FAO×7)}

수은은 주로 콩팥에 상해를 주며, 신장독성 및 면역독성을 지녀 세포의 배양 및 증식을 억제하고 DNA 합성저하 등을 일으키는 물질로 보고되었다. 수은의 중독증상은 만성 시립·잇몸에 염증, 신장손상, 경련, 신경과민, 중추·말초신경계에 영향, 빈혈 등을 일으키며 급성중독 시 혈 설사, 심한 오심, 구토, 복부 통증, 신장 손상 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(7).

위해성 평가

소금의 섭취에 대한 중금속의 안전성을 평가하기 위해 소금을 통해 섭취되는 중금속의 양과 PTWI를 비교하여 %PTWI를 구하였다. 납, 카드뮴, 수은은 FAO/WHO 합동 식품첨가물전문가위원회(Joint Expert Committee on Food Additives: JECFA)에서 감시대상이 되는 금속으로서 인간에게 독성이 있어 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake: PTWI)을 각각 25, 7, 5 µg/kg/week로 정하여 권고하고 있다(14). 크롬에 대해서는 미국 환경보호청(U.S. EPA)의 IRIS 데이터베이스에서 만성경구섭취 참고용량(Chronic oral reference dose: RfD)을 찾아 3.0 mg/kg/day을 사용하였으며, 구리는 FAO/WHO 합동식품규격위원회(The Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission)에서 제시한 1인 1일 최대섭취허용량 PMTDI(Provisional Maximum Tolerable Daily Intake) 0.5 mg/kg/day를 이용하였다(15).

ICP-OES 및 Mercury analyzer를 이용하여 분석한 제품별 중금속 함량, 우리나라 성인의 하루 소금 평균 섭취량인 13.5 g(16,17)을 이용하여 유통 중인 소금의 중금속 주간노출량을 산출하였다. 또한 PTWI, chronic oral reference dose, PMTDI를 이용한 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 수은의 PTWI를 각각 25, 7, 21, 3500, 5 µg/kg/week로 산정하여 금속별 주간노출량에 대한 %PTWI를 구하여 Table 6에 나타내었다.

납, 카드뮴, 크롬, 구리, 수은의 주간섭취량은 각각 평균 0.413(0.000~1.688), 0.026(0.000~0.505), 0.667(0.000~5.519), 0.265(0.022~1.720), 0.002(0.000~0.005) µg/kg bw/week이었으며, %PTWI는 1.652(0.000~6.754), 0.372(0.000~7.214), 3.177(0.000~26.279), 0.008(0.001~0.049), 0.031(0.000~0.094) %이었다. 따라서 성인을 기준으로 한 %PTWI를 살펴본 결과 소금을 통한 중금속의 섭취량은 안전한 수준으로 판단되었다.

요 약

시중 유통 소금 55건은 유형별로는 천일염 22건, 가공소금 17건, 재제소금 16건이었으며, 국산 33건, 수입 22건이었다. 수입국으로는 프랑스를 비롯하여 미국, 일본, 호주, 뉴질랜드, 아르헨티나였다. 식용소금 55건을 ICP-OES 및 Mercury analyzer를 이용하여 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 비소, 니켈, 알루미늄, 코발트, 수은을 분석한 결과 평균 0.281±0.344,

0.035±0.221, 0.364±0.635, 0.182±0.313, 0.046±0.062, 0.155±0.247, 5.753±10.746, 0.028±0.211, 0.001±0.001 mg/kg이 검출되었다. 납의 검출량은 천일염에서 가공소금, 제제소금보다 유의적인 수준으로 높았으며, 크롬과 니켈은 가공소금에서 다른 소금에 비해 유의적으로 높았다. 알루미늄은 수입산 천일염과 가공소금에서 시료 간 큰 차이를 나타냈으며, 검출량이 높은 제품은 프랑스로 지역적인 영향이 큰 것으로 판단된다. 소금의 섭취 시 중금속에 대한 안전성을 평가하기 위해 소금을 통한 중금속의 주간섭취량과 FAO/WHO에서 제시하는 잠정주간섭취허용량(PTWI), 1인 1일 최대섭취허용량(PMTDI)과 미국 환경보호청(U.S. EPA)의 만성경구섭취 참고용량(RfD)과 비교하여 %PTWI를 구하였다. 금속별 주간섭취량은 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 수은 각각 평균 0.413(0.000~1.688), 0.026(0.000~0.505), 0.667(0.000~5.519), 0.265(0.022~1.720), 0.002(0.000~0.005), µg/kg bw/week이었으며, %PTWI는 납, 카드뮴, 크롬, 구리, 수은이 각각 1.652(0.000~6.754), 0.372(0.000~7.214), 3.177(0.000~26.279), 0.008(0.001~0.049), 0.031(0.000~0.094)%로 소금을 통한 중금속 섭취량은 안전한 수준으로 판단되었다.

문 헌

- Jo EJ, Shin DH. 1998. Study on the chemical compositions of sun-dried, refined, and processed salt produced in Chonbuk area. *J Fd Hyg Safety* 13: 360-364.
- Yang HC, Park JS, Choi GC, Ahn YJ, Yoon KB, Park BJ, Heo NC, Ham KS. 2007. Physicochemical properties of solar salt in Jeollanam-do. The Report of Health and Environment Research. p 31-49.
- Ellocott P, Brown I. 2007. *Sodium intakes around the world*. World Health Organization.
- Bae DH. 2009. Hazardous contaminations in commercial salts. *Safe Food* 4: 4-24.
- Yoon HH, Chang HC. 2011. Growth inhibitory effect of kimchi prepared with four year-old solar salt and topan solar salt on cancer cells. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 935-941.
- Lee KD, Park JW, Choi CR, Song HW, Yun SK, Yang HC, Ham KS. 2007. Salinity and heavy metal contents of solar salts production in Jeollanamdo province of Korea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 753-758.
- Kim SD, Jung SO, Kim BS, Yun ES, Chang MS, Park YA, Lee YC, Chae YZ, Kim MY. 2010. The content of heavy metals in herbal pills used as general processed food and risk assessment of heavy metal intakes. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 1038-1048.
- Son JS, Park KH, Park MK, Hong HK, Bang SJ, Park JH. 2002. A study on safety of bay, refined and processed salt. The Report of Gyeonggi-do Institute of Health and Environment.
- Hwang SH. 1998. A study on the heavy metal contents of common salts in Korea. *Kor J Env Hlth Soc* 14: 73-86.
- Hong KT, Lee JY, Jang BK. 1996. Heavy metal contents of marketing salts and bay salts by heating. *Korean J Sanitation* 11: 79-84.
- Shin DO, Jo EJ, Hong JS. 1999. Chemical composition of imported table salts and kimchi preparation test. *J Fd Hyg Safety* 14: 277-281.
- Jo EJ, Shin DH. 1998. Study on the chemical compositions of sun-dried, refined and processed salt produced in Chobuk area. *J Fd Hyg Safety* 13: 360-364.
- Park JW, Kim SJ, Kim SH, Kim BH, Kang SG, Nam SH, Jung ST. 2000. Determination of mineral and heavy metal contents of various salts. *Korean J Food Sci Technol* 32: 1442-1445.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 2000. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Food Additives Series 44. International Programme on Chemical Safety and WHO, Geneva. p 273-391.
- FAO. 2003. Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). ILSI, Geneva.
- Korea Health Industry Development Institute. 2006. *The third Korea national health & nutrition examination survey (II)*. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea. p 123-171.
- Shin EK, Lee HJ, Jun SY, Park EJ, Jung YY, Ahn MY, Lee YK. 2008. Development and evaluation of nutrition education program for sodium reduction in foodservice operations. *Korean J Comm Nutr* 13: 215-227.

(2011년 9월 14일 접수; 2011년 12월 28일 채택)