

Research Article

Open Access

농산물과 토양에 대한 퍼클로레이트 함량 평가 및 생물농축계수 산출

김지영,^{1†} 김민지,^{1,2†} 이정미,¹ 김두호,¹ 박기문,² 김원일^{1*}

¹국립농업과학원 농산물안전성부, ²성균관대학교 식품생명공학과

Bioconcentration Factor(BCF) of Perchlorate from Agricultural Products and Soils

Ji-Young Kim,^{1†} Min-Ji Kim,^{1,2†} Jeong-Mi Lee,¹ Doo-Ho Kim,¹ Ki-Moon Park² and Won-Il Kim^{1*} (¹Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea, ²Department of Food Science & Biotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon 441-707, Korea)

Received: 23 August 2013 / Revised: 31 August 2013 / Accepted: 24 September 2013

© 2013 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Perchlorate(ClO_4^-) is an anion that is extremely water-soluble and environmentally stable. It mostly exists in the form of sodium perchlorate, ammonium perchlorate and potassium perchlorate which are used in rocket fuels, propellants, ignitable sources, air bag inflation systems and explosives. Perchlorate can be taken into the thyroid glands and interfere with iodide uptake. The determination of perchlorate in agricultural products is important due to its potential health impact on humans. The objective of this study was to determine the perchlorate concentrations in the samples of various agricultural products and soils.

METHODS AND RESULTS: In this study, samples of cereal(Rice, Barley, Corn, Bean), vegetable(Spinach, Lettuce, Sesame, Chives, Chili, Pumpkin, Tomato), fruit(Apple, Pear, Tangerine, Grape) were analyzed for perchlorate contents. Perchlorate concentrations were analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The results showed that agricultural products

respectively contained perchlorate concentrations in the range of : cereals N.D. ~ 7.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$, vegetables 0.52 ~ 23.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$, fruits 0.19 ~ 2.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Bioconcentration factor was in the order of : vegetables > cereals > fruits. Bioconcentration factor was highest followed by Sesame 37.88, Corn 21.51, Spinach 10.57, Tangerine 4.39, Chives 2.89 and Lettuce 1.90. The recoveries of perchlorate from spiked agricultural products and soils ranged from 87.72 ~ 111.26% and 102.09 ~ 111.23%.

CONCLUSION(S): The health risk assessment results obtained in this study are lower than the RfD(Reference Dose, 0.0007 mg/kg/body weight/day) value as suggested by the Integrated Risk Information System(US IRIS). Our results indicate that, people currently exposed to perchlorate from agricultural products consumption are considered as safe.

Key words: Agricultural products, Bioconcentration Factor(BCF), Monitoring, Perchlorate, Soils

서 론

퍼클로레이트(Perchlorate, ClO_4^-)는 하나의 염소원자에 네 개의 산소원자가 결합한 염소산화물의 일종으로 자연적으로 발생하기도 하지만 대부분은 공업용으로 사용하기 위해

[†] 공동제1저자

*교신저자(Corresponding author)

Phone: +82-31-290-0527; Fax: +82-31-290-0506;

E-mail: wikim721@korea.kr

인공적으로 제조된다. 일상생활에서 사용되는 건전지, 자동차 에어백, 페인트, 의약품과 비료, 화약류의 제조공정이 주요 발생원이며 특히 LCD 제조공정의 세정제나 아연채련 공정에서 배출되는 폐수가 우리나라의 주 오염원으로 보고되었다(Philip *et al.*, 2004; Ellington and Evans, 2000; Ellington *et al.*, 2001). 퍼클로레이트는 암모늄 퍼클로레이트(NH₄ClO₄), 소듐 퍼클로레이트(NaClO₄), 칼륨 퍼클로레이트(KClO₄), 퍼클로릭 산(HClO₄) 등의 다양한 염의 형태로 생산되며 물에서 화학적으로 안정하여 쉽게 분해되지 않고 용해도가 높으며 비휘발성이다. 대기, 토양, 지표수, 지하수 등에 1차적으로 유입되어 음용수 및 농산물을 오염시키며 인체의 주요 노출 경로로 보고되고 있다(Ellington *et al.*, 2001; Huber *et al.*, 2011). 오염된 지하수를 농업용수 등으로 이용하거나 퍼클로레이트를 함유한 비료의 사용으로 인해 토양이 오염될 수 있으며, 토양 내에서 식물의 뿌리를 통해 흡수되어, 식물에 농축될 수 있다(Huh *et al.*, 2007). 인체가 퍼클로레이트에 장기간 노출되었을 때, 갑상선에서 요오드의 이동을 방해하여 갑상선 호르몬의 합성을 억제하며 갑상선종 및 갑상선 기능저하증을 일으켜 내분비계에 장애를 일으키고, 태아와 유아의 경우에는 신경발달 및 성장을 방해하는 등 인체의 대사 및 성장에 영향을 끼친다고 보고되고 있다(Sanchez *et al.*, 2005; Alexander and Richard, 2004; Andrea 2006; National Academy of Sciences / National Research Council (NAS/NRC), 2005). 국내에서는 2006년 낙동강 수계 일부 정수장에서 17-18 µg/L 농도로 퍼클로레이트가 검출되면서 사회적으로 대두되었으며 미국에서는 18개 주에서 채취된 47개 우유와 36개 모유에서 각각 2 µg/L와 10.5 µg/L의 퍼클

로레이트가 검출되어 이슈가 되었다(Kirk *et al.*, 2005; Shin *et al.*, 2007). 국·내외에서 퍼클로레이트로 인한 식품의 오염 및 인체의 질병 유발 물질로의 안전성 문제가 연구·보고되면서 국가차원의 규제 기준 등이 마련되고 있다. 미국 식품의약국(U.S. FDA)은 2004년 다양한 식품에 대한 퍼클로레이트의 농도 및 인체 노출가능성을 조사·연구하여 홈페이지에 공개함으로써 국민들이 안전하게 식품을 섭취할 수 있도록 하고 있으며, 미국과학학회기관(NAS)의 연구 결과에 근거하여 수돗물에서의 퍼클로레이트 허용 농도를 24.5 µg/L로 규정하였다(U.S. FDA, 2004). 미국 환경청(U.S. EPA)은 2006년 퍼클로레이트의 매일 섭취 또는 흡입하여도 인체에 치명적인 해를 입히지 않는, 가능한 인체허용수준을 나타내는 기준 노출량(Reference Dose, RfD)을 0.0007 mg/kg/body weight/day으로 설정하였으며, 국내에서는 2008년 수질 오염 물질로 추가, 2010년 환경부령 307호 먹는 물 수질검사 항목으로 지정하였다. 퍼클로레이트는 인체에 유해성을 유발할 수 있는 오염물질로서, 국내에서는 퍼클로레이트의 저감을 위한 다양한 방법 및 분석법 등의 연구가 이루어지고 있으나 인체노출의 주요 경로인 식품에 대한 오염현황 및 위해성 연구는 부족하다. 국내 농산물 중 퍼클로레이트 분석결과 과실류는 평균 0.78~4.42 µg/kg, 엽채류는 평균 1.01~39.9 µg/kg으로 검출되었으며, 토양 중 퍼클로레이트는 평균 N.D.~18.24 µg/kg으로 조사되었다(Kim *et al.*, 2008). 미국식품의약국(FDA)의 분석결과, 곡류는 평균 0.50~4.27 µg/kg, 과실류는 0.15~8.58 µg/kg, 엽채류는 0.15~115 µg/kg으로 검출되었으며, 이를 기본으로 평균 섭취량을 감안하면 0.053 µg/kg/bw/day정도 섭취되는 것으로 나타났다(US

Table 1. Description of agricultural products sampled in nine different cities in Korea

Agricultural products Group	Region									Total
	Gyeong gi	Gang won	Chung nam	Chung buk	Gyeong nam	Gyeong buk	Jeon nam	Jeon buk	Jeju	
Cereals	Rice	6	5	3	3		13	5	5	40
	Barley							17	12	29
	Corn	3	13		8			4	3	31
	Bean	2		2	2	2		2		10
Vegetables	Spinach	3				10	9			22
	Lettuce	7		3				3		13
	Sesame					10				10
	Chives	4				2	4			10
	Chili					2	2	2	2	8
	Pumpkin		7	5	4	6	3	6		31
	Tomato		4	4		4	4	4		20
	Fruits	Apple			2	2	2	4		
Pear				3	2	2	3			10
Tangerine									10	10
Grape							5			5
Total	25	29	22	21	40	47	43	22	10	259

FDA, 2004). 그러나 현재까지 연구는 각기 재배지의 농산물과 토양 결과만 있으며, 같은 재배지에서의 토양과 농산물을 비교한 연구는 미흡한 실정이다. 또한, 이러한 오염물질의 주 경로인 토양 및 수계에서 농산물의 전이 연구 역시 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 재배되는 대표적인 농산물 및 재배지 토양을 채취하여 퍼클로레이트의 오염정도를 파악하고, 퍼클로레이트에 오염된 농산물 섭취 시 인체에 끼치는 위해성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

조사대상 선정 및 검체 수거

분석대상 시료는 곡류 4종(쌀, 보리, 옥수수, 두류), 채소류 7종(시금치, 상추, 깻잎, 부추, 고추, 호박, 토마토), 과일류 4종(사과, 배, 귤, 포도)으로 선정하였으며, 농산물과 토양 중의 퍼클로레이트 노출정도를 파악하기 위해 전국(서울, 경기, 강원, 충청 남·북도, 경상 남·북도, 전라 남·북도, 제주도) 각 생산지역에서 2010년부터 2012년까지 각 농산물의 수확 시기에 농산물과 각 농산물이 재배된 토양을 함께 수거하였다(Table 1). 대상 농산물 11종에 대해서 각각 5-30개의 시료를 2 kg씩 채취하였으며 토양은 표토의 유기물 층을 제거하고 15 cm 깊이에서 채취하였다.

시약 및 초자

시약은 모두 특급시약을 구입하여 사용하였고, 초순수는 Milipore water purification system(Le Mont-sur-Lausanne, Switzerland)을 사용하여 제조하였다. 퍼클로레이트의 표준

품은 Accustandard(AccuStandard, Inc. New Haven, Darmstadt, USA)에서 구입하여 사용하였다. 실험시 유효성 검증을 위하여 사용된 Internal Standard는 Perchloric acid($18O_4$, Cambridge Isotope laboratories, Inc. MA, USA)를 사용하였다. HPLC grade의 Acetic acid는 Junsei (Junsei Chemical Co. Ltd., Tokyo, Japan)에서 Acetonitrile은 Merck(Darmstadt, Germany)에서 Methylamine은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였다.

LC-MS/MS를 이용한 퍼클로레이트 측정

채취된 농산물은 식품공전시험법에 따라 가식부를 균질화하여 사용하였다. 수집한 시료 중 곡류는 곱게 갈아 균질화한 후 체질하였고, 과채류는 일정량을 취해 믹서기로 갈아 균질화한 후 실험 시료로 사용하였다. 시료는 폴리에틸렌 용기에 담아 냉동($-20^{\circ}C$ 이하)보관하여 분석하였다. 농산물 시료는 수분함량에 따라 고수분 시료는 1% Acetic acid를, 저수분 시료는 1% Acetic acid와 Acetonitrile을 추출용액로 사용하였다. 저수분 시료의 경우 고수분시료에 비해 단백질 함량이 높기 때문에 단백질을 제거하기 위해 Acetonitrile을 첨가하였다. 각각의 시료에 추출용액을 첨가하여 시료 교반기를 이용해 시료와 추출용액이 충분히 섞이도록 200 rpm 이상에서 2시간동안 추출하였다. 3000 rpm에서 1시간 원심분리시켜 추출액과 고형분을 분리하여 추출액의 상등액을 활성화시킨 SPE카트리지(Supelco supelcleanTM ENVI-Carb)로 정제하고 실린지 필터($0.2 \mu m \times 25 mm$)로 여과한 뒤 분석하였다(KFDA, 2010). 토양 시료는 풍건 후 $0.2 mm$ 로 체질하

Table 2. LC-MS/MS conditions for perchlorate analysis

Parameter	Condition	
Column	Dionex AS 21 ($2 \times 250 mm, 7 \mu m$; Dionex AG 21)	
Mobile phase	231 mM Methylamine(isocratic)	
Column flow rate	0.3 mL/min	
Injection volume	50 μl	
Column temperature	40 $^{\circ}C$	
Perchlorate elution time	11 min	
Ionization mode	ESI(Negative)	
Gas Flow	8 L/min	
Nebulizer	40 psi	
Sheath Gas Temperature	300 $^{\circ}C$	
Sheath Gas Flow	10 L/min	
Capillary	1500 V	
Source collision energy	24 V	
	Precursor Ion (m/z)	Fragment Ion (m/z)
Selected Ion	99	83 85 88(Internal Standard)

여 전처리 시료로 사용하였다. 토양 시료 10 g에 증류수 30 mL를 첨가하여 250 rpm으로 24시간 충분히 교반하였으며 교반시킨 시료는 2000 rpm으로 135분간 원심분리 시켜 추출액을 분리한 다음 필터(0.2 µm × 25 mm)로 여과 후 분석하였다(Kim et al., 2008). 퍼클로레이트 분석을 위하여 액체 크로마토그래피(Agilent 1200, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, USA)와 질량분석기(Agilent 6460, Hewlett-Packard)를 사용하여 동위원소 희석법으로 분석하였다. 분석용 컬럼은 Dionex AS21(2×250 mm, 7 µm), 컬럼온도는 40 °C, 이동상으로 용매 231 mM Methylamine을 이용하여 분석하였으며, 유속은 0.3 mL/min, 주입량은 50 µL로 하여 측정하였다. 퍼클로레이트의 확인시험은 텐덤질량분석기를 이용하였으며, 모분자인 m/z 99에 m/z 83이온에 대한 85 이온의 백분율을 비교하여 ±20%이내일 경우, 퍼클로레이트에 대한 확인시험을 수행하였다(Table 2, Fig 1).

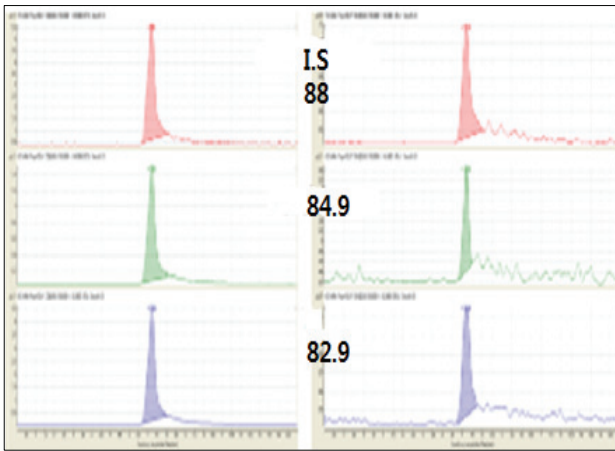


Fig 1. Chromatogram of perchlorate in standard solution(left) and agricultural sample(right).

생물농축계수 산출

생물농축계수(BCF, Bioconcentration Factor)는 어떤 화학물질이 환경으로부터 생물체내로 들어가 그 농도가 높아지는 비율, 유해물질의 상대적인 흡수비를 의미하며(Lee et al., 2012), 이는 인체 위해성 평가 자료로 사용되고 있다. 퍼클로레이트의 생물농축계수는 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\frac{\text{농산물 중 퍼클로레이트 함량 (mg/kg)}}{\text{토양 중 퍼클로레이트 총 함량 (mg/kg)}}$$

농산물 섭취로 인한 퍼클로레이트 위해평가

농산물 섭취로 인한 퍼클로레이트 노출량 산출을 위해서 식품섭취량 및 평균 체중은 질병관리본부에서 발간한 국민건강영양조사 3기(2008년) 자료를 활용하였고 체중은 55 kg을 사용하였다. 퍼클로레이트의 노출량 평가는 결정론적 방식(determination approach)에 따라 수행하였으며, 농산물별 평균 퍼클로레이트 함량만을 사용하였다.

$$\text{위해도(\%)} = \frac{\text{농산물 섭취를 통한 퍼클로레이트 노출량}}{\text{기준허용노출량}}$$

결과 및 고찰

농산물 및 재배 토양 중 퍼클로레이트 분석법 검증

분석법에 대한 유효성 검증 결과 검량선(Calibration curve)은 0.1-100 µg/kg사이의 농도에서 %RSD(Relative Standard Deviation) 값은 1.67~5.33%, R 값은 0.999이상으로 나타나 우수한 직선성(linearity)을 보여주었다. 검출한계 및 정량한계는 신호대 잡음비(S/N ratio)의 3과 10을 사용하고 있으며, 이를 이용하여 정량한계를 산출하였다. 농산물 시료에 퍼클로레이트를 각각 LOQ 및 LOQ 2배 농도가 되도록 표준물질을 첨가하고 시험용액 조제 과정을 거쳐 회수율 시험을 수행하였으며 3반복 실험을 통해 정확성과 정밀성을 평가하였다. 농산물의 경우 10 µg/kg 처리농도의 퍼클로레이트에 대한 회수율이 87.72~111.26%(Table 3), 토양은 10 µg/kg 처리농도의 퍼클로레이트에 대한 회수율이 102.09~111.23%로 나타났다(Table 4).

Table 3. Validation result of perchlorate in agricultural products and soils

	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Certified Value (µg/kg)	Recovery (%)
Cereals	1.0	5.0	10.0	87.72
Vegetables	1.0	10.0	10.0	111.26
Fruits	1.0	10.0	10.0	98.48

Table 4. Validation result of perchlorate in soil

	LOD ^{a)} (µg/kg)	LOQ ^{b)} (µg/kg)	Certified Value (µg/kg)	Recovery (%)
Cereals	1.0	5.0	10.0	111.23
Vegetables	1.0	10.0	10.0	106.28
Fruits	1.0	10.0	10.0	102.09

a) Limit of Detection : S/N ratio × 3

b) Limit of Quantitation : S/N ratio × 5~10

농산물 및 재배 토양 중 퍼클로레이트 함량

농산물 중 퍼클로레이트 검출량은 N.D. ~342.67 µg/kg (평균 6.85)이고, 그 중 채소류의 검출량은 평균 전체식품 오염도의 90.8%를 차지하고 과일류 6.5%, 곡류 2.6%순으로 나타났다(Table 5). 곡류에서는 콩이 7.46(0.00~22.36) µg/kg, 채소류에서는 깻잎이 23.06(1.09~46.85) µg/kg, 과일류에서는 귤이 2.66(0.00~7.86) µg/kg으로 가장 높게 조사되었다. 총 15품목 중 깻잎 > 호박 > 토마토 > 시금치 > 콩의 순으로 채소류에서 비교적 높게 나타났다. 국내 연구보고서(KFDA, 2010)와 비교하면 채소류의 경우 1.01~39.9 µg/kg,

Table 5. Concentration and Bio-Concentration Factor (BCF) of perchlorate in agricultural products and soil

Agricultural Products		Con. of perchlorate ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Soils ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Bioconcentration Factor
Cereals	Rice (n=40)	N.D	N.D	-
	Barley (n=29)	0.46* (0.00-3.38)	-	-
	Corn (n=31)	0.19 (0.00~1.79)	0.63 (0.04~0.58)	21.51 (3.89~67.42)
	Bean (n=10)	7.46 (0.00~22.36)	16.13 (0.84~44.80)	1.60 (0.00~8.00)
Vegetables	Spinach (n=20)	9.79 (1.46~95.70)	2.39 (0.14~32.89)	10.57 (1.58~78.20)
	Lettuce (n=13)	0.71 (0.00~4.45)	9.57 (1.19~32.74)	0.48 (0.00~3.73)
	Sesame (n=10)	23.06 (1.09~46.85)	1.09 (0.19~3.71)	37.88 (0.29~122.63)
	Chives (n=10)	6.31 (2.75~10.40)	0.34 (0.00~0.76)	2.89 (0.00~6.56)
	Chili (n=8)	0.52 (0.00~2.16)	-	-
	Pumpkin (n=31)	18.77 (0.04~342.67)	12.60 (0.97~96.62)	1.90 (0.00~10.01)
	Tomato (n=10)	13.07 (0.26~37.08)	-	-
Fruits	Apple (n=20)	0.19 (0.051~0.38)	1.25 (0.47~3.31)	0.23 (0.02~0.21)
	Pear (n=4)	1.17 (0.31~3.42)	0.82 (0.00~1.72)	0.89 (0.43~1.99)
	Tangerine (n=10)	2.66 (0.00~7.86)	0.97 (0.00~4.49)	4.39 (0.00~273.65)
	Grape (n=5)	1.70 (0.77~3.68)	-	-

* Mean (Min-Max)

과일류의 경우 0.78~19.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 미국 FDA 연구보고서와 비교하면 곡류는 LOD~4.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 채소류는 LOD~115 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 과일류는 LOD~8.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준으로 본 연구에서 조사된 함량과 유사하게 조사되었다. 시금치의 경우 일반재배 지역과 구미나 대구의 공단지역에서 재배된 시금치를 채취하여 결과를 비교해 보았으나 시금치에서의 퍼클로레이트 함량은 큰 차이가 나지 않았다.

농산물 재배 토양 중 퍼클로레이트 함량은 그룹 별로 Table 5에 제시하였다. 총 15품목 중 콩 > 호박 > 상추 > 시금치 > 사과 순으로 채소류를 재배한 토양에서 다소 높게 검출되었다. 2004년 U.S FDA에서 상추, 토마토, 시금치, 강낭콩 등 채소시료 등을 조사한 결과 N.D.~107.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 까지 다양한 농도범위로 검출되었으며, 본 연구 결과에서도 호박은 0.04-342.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 재배토양은 0.97-96.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 다양한 범위로 검출되었다. 미국 네바다 주에서는 51개 지역에 대해 모니터링 한 결과 24.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 매우 높게 검출된 결

과와 비교하면 국내 토양에서는 매우 낮은 함량을 보였다 (Smith et al., 2004). 국내 일부 토양 24지점에 대해서 모니터링 한 결과 평균 N.D.~18.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출된 결과 본 연구 결과와 유사한 결과를 나타냈다. 토양의 경우, 주변의 농업용수나 비료 등으로 인해 오염되는 경우가 있으므로 농자재 등에 대한 검토가 필요한 것으로 사료 된다. 또한, 다른 농산물과는 달리 보리, 고추, 토마토, 포도의 토양에서는 퍼클로레이트가 검출되지 않았으나 농작물에서는 검출되는 경우가 있었다. 이는 퍼클로레이트의 경우, 다른 자연유기물질과 달리 토양과 결합력이 낮고, 지하수 및 지표수 등을 통한 오염이 주요 오염원이 될 것으로 판단된다(Huh et al., 2007). 현재 토양 중 퍼클로레이트에 대한 가이드라인은 국내·외에서 아직 설정이 되지 않은 상태이다.

Table 6. Daily dietary exposure and risk of perchlorate by agricultural products

Agricultural Products	Age						Average	%RFD of Perchlorate	
	<2	3~6	7~12	13~19	20~64	>65			
Daily intake(mg/kg/bw/day)									
Vegetables	Spinach	2.21×10 ⁻³	1.82×10 ⁻³	1.97×10 ⁻³	0.92×10 ⁻³	1.43×10 ⁻³	0.87×10 ⁻³	1.54×10 ⁻³	0.22
	Lettuce	0.01×10 ⁻³	0.02×10 ⁻³	0.04×10 ⁻³	0.03×10 ⁻³	0.07×10 ⁻³	0.04×10 ⁻³	0.06×10 ⁻³	0.00
	Sesame	0.05×10 ⁻³	0.07×10 ⁻³	0.16×10 ⁻³	0.21×10 ⁻³	0.39×10 ⁻³	0.27×10 ⁻³	0.19×10 ⁻³	0.03
	Chives	0.15×10 ⁻³	0.17×10 ⁻³	0.15×10 ⁻³	0.13×10 ⁻³	0.27×10 ⁻³	0.14×10 ⁻³	0.17×10 ⁻³	0.02
	Chili	0.01×10 ⁻³	0.01×10 ⁻³	0.01×10 ⁻³	0.01×10 ⁻³	0.05×10 ⁻³	0.04×10 ⁻³	0.02×10 ⁻³	0.00
	Pumpkin	6.58×10 ⁻³	3.71×10 ⁻³	3.74×10 ⁻³	2.12×10 ⁻³	3.36×10 ⁻³	3.58×10 ⁻³	3.85×10 ⁻³	0.55
	Tomato	10.86×10 ⁻³	6.20×10 ⁻³	2.67×10 ⁻³	2.25×10 ⁻³	3.21×10 ⁻³	2.71×10 ⁻³	4.65×10 ⁻³	0.66
Fruits	Apple	0.36×10 ⁻³	0.26×10 ⁻³	0.19×10 ⁻³	0.05×10 ⁻³	0.10×10 ⁻³	0.06×10 ⁻³	0.17×10 ⁻³	0.02
	Pear	2.59×10 ⁻³	0.99×10 ⁻³	0.87×10 ⁻³	0.12×10 ⁻³	0.50×10 ⁻³	0.35×10 ⁻³	0.09×10 ⁻³	0.13
	Tangerine	4.58×10 ⁻³	2.93×10 ⁻³	1.91×10 ⁻³	0.95×10 ⁻³	0.81×10 ⁻³	0.71×10 ⁻³	1.98×10 ⁻³	0.28
	Grape	1.39×10 ⁻³	0.80×10 ⁻³	0.37×10 ⁻³	0.13×10 ⁻³	0.39×10 ⁻³	0.14×10 ⁻³	0.51×10 ⁻³	0.07

농산물 내 퍼클로레이트 생물농축계수

퍼클로레이트는 높은 이동성과 용해성으로 인해 배출원로부터 방출되면 토양이나 수질, 대기 등 환경을 오염시킨다는 연구가 많이 보고되어 있다(Huh et al., 2007). 이에 따라 본 연구에서는 실제 채취한 토양으로부터 농산물의 생물농축계수를 산출하였다(Table 5). 그 결과 옥수수 21.51(3.89~67.42), 콩 1.60(0.00~8.00), 시금치 10.57(1.58~78.20), 상추 0.48(0.00~3.73), 깻잎 37.88(0.29~122.63), 부추 2.89(0.00~6.56), 호박 1.90 (0.00~10.01), 사과 0.23 (0.02~0.21), 배 0.89(0.43~1.99), 귤 4.39(0.00~273.65)로 산출하였으며, 깻잎 > 옥수수 > 시금치 > 귤 > 부추 > 호박 순으로 채소류에서 높은계수를 나타냈다.

농산물 섭취에 따른 퍼클로레이트 위해평가

본 연구에서 조사된 농산물에 대해서 전체인구집단 및 연령별 인구집단의 섭취량 및 체중을 고려하여 식이섭취를 통한 퍼클로레이트 노출평가를 수행하였다(Table 6). 곡류에서는 보리 0.11×10⁻³, 옥수수 0.28×10⁻³으로 타 연령층에 비해 2세 이하의 그룹에서 높은 노출량을 나타냈으며 두류에서는 0.19×10⁻³으로 3~6세 그룹에서 높은 노출량을 확인하였다. 채소류에서는 상추 0.07×10⁻³, 깻잎 0.39×10⁻³, 부추 0.27×10⁻³, 고추 0.05×10⁻³으로 20~64세의 그룹에서 가장 높은 노출량을 나타냈으며 시금치 2.21×10⁻³, 호박 6.58×10⁻³, 토마토 10.86×10⁻³으로 2세 미만의 그룹에서 가장 높은 노출량을 나타냈다. 과일류에서도 사과 0.36×10⁻³, 배 2.59×10⁻³, 귤 4.58×10⁻³, 포도 1.39×10⁻³으로 2세 미만의 그룹에서 가장 높은 노출량을 나타냈다. 그러나 이러한 결과들을 기준허용노출량과 비교해볼때 곡류, 과일류, 채소류 모두 1.0 이하로 안전한 수준임을 확인하였다.

요약

퍼클로레이트의 인체 노출경로 중 식품섭취로 인한 노출경로가 전체 노출경로의 대부분을 차지하고 있음에도 불구하고 국내에서는 식품에 대한 연구가 미비한 상태이다. 또한, 국내 오염물질에 대한 국내산 토양으로부터 농산물의 생물농축계수에 대한 데이터베이스가 미흡한 상태이므로 데이터베이스 체계 구축을 위한 연구도 필요한 실정이다. 본 연구에서는 퍼클로레이트 계수 산출을 위해 농산물이 재배된 토양을 함께 채취하여 농산물과 토양에 대한 각각의 퍼클로레이트 함량을 조사하고 그 결과를 이용해 생물농축계수 및 위해평가를 실시하였다.

그 결과 농산물 각 그룹별 퍼클로레이트의 평균함량이 곡류 2.70, 과일류 1.43, 채소류 10.32 µg/kg으로 녹색 채소류에서 가장 높은 함량이 조사되었으며, 본 연구에서 얻어진 결과 값은 기존의 국내·외 연구 결과 값과 비슷한 값을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 토양의 경우 곡류 8.38, 과일류 1.01, 채소류 5.20 µg/kg의 함량이 조사되었다. 이렇게 얻어진 농산물과 토양의 결과를 이용해 토양에서 농산물의 퍼클로레이트 생물농축계수를 산출한 결과 깻잎(37.88) > 옥수수(21.51) > 시금치(10.57) > 귤(4.39) > 부추(2.89) > 호박(1.90) 순으로 채소류에서 높은 생물농축계수를 나타냈다. 실제 토양에서는 농산물마다 흡수이행 되는 패턴이 다르기 때문에 퍼클로레이트의 전이 매커니즘 규명 등에 관한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다. 또한 실제 퍼클로레이트가 함유된 농산물을 섭취하였을 경우 퍼클로레이트에 대한 인체 노출량을 조사한 결과, 곡류, 채소류, 과일류 모두 2세 미만 그리고 3~6세의 영유아 그룹에서 높은 노출량을 확인할 수 있었으며 곡류, 과일류, 채소류 모두 1이하로 안전한 수준이기는 하나 곡류, 과일류, 채소류 대부분이 영유아 그룹에서 높은 노출량을 나타내고 있으므로 취약계층에 대한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

Acknowledgment

This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ008650022013)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Alexander, J.K., Richard, A.N., 2004. Determination of perchlorate anion in foods ion chromatography - tandem spectrometry, *Anal. Chem.* 76, 5518-5522.
- Andrea, B.K., 2006. Environment perchlorate: why it matters, *Anal. Chim. Acta.* 567, 4-12.
- Ellington, J.J., Evans, J.J., 2000. Determination of perchlorate at parts-per-billion levels in plants by ion chromatography, *J. Chromatogr. A.* 898, 193-199.
- Ellington, J.J., Wolfe, N.L., Garrison, A.W., Evans J.J., Avant, J.K., Teng, Q., 2001. Determination of perchlorate in tobacco plants and tobacco products, *Environ. Sci. Technol.* 35, 3213-328.
- Huh, N.K., Yoon, Y.M., Jeong, J.O., 2007. Perchlorate: Overview for the Water Industry, *J. Korean Geo Environ Soc.*, 8, 57-62.
- Huber, D.R., Blount, B.C., Mage, D.T., Letkiewicz, F.J., Kumar, A. Allen, R.H., 2011. Estimating perchlorate exposure from food and tap water based on US biomonitoring and occurrence data, *J. Expo Anal Environ Epidemiol.*, 21, 395-407.
- Kirk, A.B., Martinelango, P.K., Tian, K., Dutta, A., Smith, E.E., Dasgupta, P.K., 2005. Perchlorate and iodide in dairy and greast milk, *Environ. Sci. Technol.* 39, 2011-2017.
- Kim, H.B., Sim, W.J., Kim, M.Y., Oh, J.E., 2008. Monitoring and Evaluation of Analytical Methods of Perchlorate with IC and LC/MS, *J. Korean Soc Environ. Eng.* 30, 37-44.
- Kim, H.B., Sim, W.J., Lee, E.S., Oh, J.E., 2008. Analysis of Perchlorate in River, Soil and Dairy Products Samples using LC/MS/MS, *J. Korean Soc. Environ. Anal.* 11(4), 254-260.
- Lee, J.H., Kim, J.Y., Go, W.R., Jeong, E.J., Kunhikrishnan, A., Jung, G.B., Kim D.H., Kim W.I., 2012. Current research trends for heavy metals of agricultural soils and crop uptake in Korea, *Korean J. Environ. Agric.* 31, 75-95.
- National Research Council, Health Implications of Perchlorate Ingestion. National Academies Press(2005)
- Philip, N.S., Lu, Y., Scott, T.M., Todd, A.A., 2004. Perchlorate in water, soil, vegetation and redents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA, *Environ. Pollut.* 132, 121-127.
- Sanchez, C.A., Crump, K.S., Krieger, R.I., Khandaker, N.R., Gibbs, J.P., 2005. Perchlorate and nitrate in leafy vegetables of North America, *Environ. Sci. Technol.* 39, 9391-9397.
- Shin, K.H., Son, A., Cha, D.K., Kim, K.W., 2007. Review on risks of perchlorate and treatment technologies, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 29, 1060-1068.
- Smith, P.N., Yu, L., McMurry S.T., Anderson, T.A., 2004. Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA, *Environ. Pollut.* 132, 121-127.
- U.S. FDA(Food and Drug Administration). CFSAN (Center for Food Safety and Applied Nutrition)/Office of Plant & Dairy Foods, 2004. Perchlorate Values in Milk Samples.