

Research Article



CrossMark

Open Access

국내 다소비 농산물의 알루미늄 농도 모니터링 및 농산물 섭취로 인한 위해도 평가

안재민, 홍경숙, 김성연, 김지혜, 유경은, 김효영, 박형달, 이재현, 김동호*

국립농산물품질관리원 시험연구소

Risk Assessment Aluminum Levels of Circulating Agricultural Products in Korea

Jae-Min An, Kyong-Suk Hong, Sung-Youn Kim, Ji-Hye Kim, Kyong-Eun Yu, Hyo-Young Kim, Hyoung-Dal Park, Jae-Hwon Lee and Dong-Ho Kim (Experiment & Research Institute, National Agriculture Products Quality Management Service, Gimcheon 39660, Korea)

Received: 19 August 2015 / Revised: 21 October 2015 / Accepted: 2 November 2015

Copyright © 2015 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: This study was carried out to collect occurrence data on aluminum in 12 type agricultural products and assess dietary exposure risk to the Korean population health for aluminum concentration in agricultural products.

METHODS AND RESULTS: Aluminum analysis samples were performed using microwave device and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer. The LOD(Limit of Detection) for aluminum was 0.851 $\mu\text{g}/\text{kg}$, while the LOQ(Limit of Quantitation) was 2.838 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and recovery was 97.6% for aluminum. The average levels of aluminum in mg/kg were 0.526 for rice, 0.546 for Korean cabbage, 1.316 for corn, 6.207 for soybean, 0.549 for sweet potato, 0.257 for potato, 6.963 for spinach, 1.213 for carrot, 0.524 for garlic, 0.950 for radish, 1.015 for leek, and 3.511 for Welsh onion. The dietary exposures of aluminum through usual intake were polished rice 89.31 $\mu\text{g}/\text{day}$, Korean cabbage 33.14 $\mu\text{g}/\text{day}$, corn 0.66 $\mu\text{g}/\text{day}$, soybean 3.72 $\mu\text{g}/\text{day}$, sweet potato 6.86 $\mu\text{g}/\text{day}$, potato 4.96 $\mu\text{g}/\text{day}$,

spinach 45.96 $\mu\text{g}/\text{day}$, carrot 6.79 $\mu\text{g}/\text{day}$, garlic 2.36 $\mu\text{g}/\text{day}$, radish 7.32 $\mu\text{g}/\text{day}$, leek 2.23 $\mu\text{g}/\text{day}$ and Welsh onion 43.89 $\mu\text{g}/\text{day}$, taking 0.57%, 0.21%, 0.00%, 0.02%, 0.04%, 0.03%, 0.04%, 0.04%, 0.02%, 0.05%, 0.01% and 0.28% of PTWI(2 mg/kg b.w./week), respectively.

CONCLUSION: The levels of overall dietary exposure to aluminum for Korean population through intake of agricultural product was far below the recommended JECFA level, indicating of least possibility of risk.

Key words: Agricultural products, Aluminum levels, JECFA, PTWI

서론

알루미늄(Aluminum, Al)은 지구의 지각을 구성하는 대표적인 물질로 산소, 규소 다음으로 많이 존재하는 성분으로 주로 알루미늄 규산염형태로 존재한다. 알루미늄은 반응성이 큰 원소로 자연상태에서는 금속 자체로 존재하지 못하고 Al^{3+} 상태로만 존재하는데, 주로 산소, 실리콘, 불소 등의 원소와 결합되어 있다(WHO, 1997; EFSA, 2008). 알루미늄은 음료수캔, 식품 조리기구와 같이 식품용기, 포장용기에 널리 이용되고 있으며 호일과 같은 알루미늄박은 금속박 중에서 가장 많이 사용되고 있으며, 알루미늄 화합물은 명반, 알루미늄 레이크 색소 등 식품첨가물로 이용되고 있고, 황산알루미늄은

*Corresponding author: Dong-Ho Kim
Phone: +82-54-429-7761; Fax: +82-54-429-7779;
E-mail: anoldmu@korea.kr

물의 정화과정에서 응집제로 사용된다. 특히 의약품 중 제산제, 해열진통제 등에도 사용되고 있어 이것을 복용하는 경우에는 식품으로부터 유래되는 섭취량 보다 훨씬 많게 된다. Johnson과 Wood(1990)에 의하면 알루미늄과 알루미늄 화합물은 *in vitro*에서 DNA를 손상시키고 염색체에 이상반응을 일으켰지만 박테리아나 포유류 세포에서 돌연변이를 유발하지는 않았다고 보고되었다. 인체에 알루미늄이 과다하게 노출되면 뇌신경계 손상, 심혈관계 이상 등이 발생되나 소량의 알루미늄 노출에 대해선 인체에 유해한 효과를 야기하지는 않는 것으로 알려져 있다(Zenz, 1994; Yokel, 2000). 또한, 인간에서 알루미늄 자체로는 발암성의 증거가 거의 없으며 알루미늄 생산과 관련된 다른 물질에서 발암성이 있는 것으로 알려져 있고, 동물실험에서 암, 백혈병, 림프종을 유발한 것으로 보고되었다(Baselt, 2000). 알루미늄이 알츠하이머병의 특유 병리조직학적 특징 중 노인성 판, 아밀로이드 침착과 관련이 있다는 주장도 있지만 알루미늄이 알츠하이머병의 병인학적으로 관련이 있는지 또는 다른 병태생리학 과정의 지표로서 존재하는지 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았다(Zenz, 1994; Yokel, 2000).

알루미늄의 암 발생 관련성은 아직 보고된 바 없으나, IARC (International Agency for Research on Cancer)에서는 알루미늄 제조시설을 그룹 1(carcinogenic to humans)로 분류하고 있지만 알루미늄 그 자체를 발암물질로 인정하지 않고 있고, EFSA (European Food Safety Authority)에서도 알루미늄의 발암성은 없다고 판단하였다(EFSA, 2008). 인체 위해성 여부를 판단하는 독성 수치로서, 2008년 EFSA는 주간 최대 섭취 허용량(PTWI, Provisional Tolerable Weekly Intake)을 1 mg/kg b.w./week으로 설정하였으나, JECFA (The Joint FAO / WHO Expert Committee on Food Additives)에서는 NOAEL (no observed adverse effect level)인 30 mg/kg b.w./day와 안전계수(safety factor) 100을 고려하여 기존에 설정되어 있던 PTWI 1 mg/kg b.w./week가 적절하지 않다고 판단하여 이를 철회하고, 2 mg/kg b.w./week로 PTWI를 설정하였다(JECFA, 2011).

최근 국내에서 이루어지고 있는 대부분의 유해 금속에 관한 연구는 납, 카드뮴, 수은, 비소 등에 대하여 식품 원재료 중 중금속의 잔류실태를 분석하여 식품 오염도를 조사하고 있는 실정인데(Kim *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2009), 알루미늄에 대한 모니터링 자료는 매우 부족한 실정이다. 농림축산식품부 및 식품의약품안전처에서는 농산물에 대한 중금속 모니터링을 지속적으로 수행한 결과 중금속으로 인한 노출 위험성은 낮은 것으로 평가되었다. 하지만 CODEX 등 제·외국에서는 과일, 채소류, 곡류, 식육 및 식육가공품, 기타 가공식품 등 식품전반에 대한 중금속 기준을 지속적으로 설정하여 안전관리를 하고 있는 실정이어서, 국내에서도 국제추세에 맞추어 국민의 건강보호를 위해 식품에 대한 중금속 기준 확대가 요구되고 있다. 따라서 현재 선진국 및 CODEX에는 기준이 설정되어 있으나 국내에서는 기준이 설정되지 않은 중금속 항목에 대해서는 국내 모니터링 자료

가 시급한 상황이어서, 국민 다소비 농산물에 대한 알루미늄의 잔류실태 조사 및 위해성 평가가 반드시 필요한 실정이다.

본 연구의 모니터링 자료는 알루미늄 오염정도를 파악하는 중요한 자료이므로, 우리나라 국민들이 많이 섭취하고 있는 곡류, 서류, 채소류 등 12개 품목 중 알루미늄 오염 정도를 파악하여 우리나라 국민의 식품별 섭취량을 고려한 알루미늄 위해수준을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험의 재료 선정을 위해 '농산물 유해물질 잔류조사 요령(식약처 고시 2013-160호)-농산물 중 잔류조사 대상 품목' 및 '2013년도 국민건강영양조사-다소비식품'을 참고하였으며, 국민 다소비 품목인 쌀, 옥수수, 콩, 고구마, 감자, 배추, 시금치, 당근, 마늘, 무, 대파, 부추를 대상으로 대구광역시를 비롯한 경북 일대 소재의 대형 할인 매장, 재래시장, 백화점을 중심으로 2014년 6월부터 9월까지 12품목 130건의 검체를 수거하여 사용하였다. 시료 채취는 '농산물 등의 안전성조사 업무처리요령(식약처 고시 2013-158호)'을 참고하여 분석의 대표성을 확보하기 위하여 최소 1 kg 이상 수거하여 신속히 운반 후 처리하였고, 수거한 시료는 Table 1에 나타내었다.

시약 및 초자

본 연구를 위해 사용된 시약은 특급에 준하는 시약을 구입하여 사용하였고, 시료의 산 분해를 위해 반도체급 70% 질산(Dong woo Fine-Chem, Korea)과 30% 과산화수소(Dong woo Fine-Chem, Korea)를 사용하였다. 실험에 사용된 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system (Millipore Co., Massachusetts, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 3차 증류수를 사용하였다. 초자는

Table 1. Sampling items of agricultural products in Korean markets

| Number | Items | Number of samples |
|--------|---------------------|-------------------|
| 1 | Polished rice (PR) | 11 |
| 2 | Korean cabbage (KC) | 11 |
| 3 | Corn (C) | 11 |
| 4 | Soybean (SB) | 10 |
| 5 | Sweet potato (SP) | 11 |
| 6 | Potato (P) | 11 |
| 7 | Spinach (S) | 10 |
| 8 | Carrot (CA) | 12 |
| 9 | Garlic (G) | 11 |
| 10 | Radish (R) | 11 |
| 11 | Leek (L) | 10 |
| 12 | Welsh onion (WO) | 11 |
| Total | - | 130 |

Table 2. Operating condition of microwave instrument

| Step | Power (Watt) | Time ^{a)} (min) | Temp ^{b)} (°C) | Hold (min) |
|------|--------------|--------------------------|-------------------------|------------|
| 1 | 1600 | 10:00 | 90 | 10:00 |
| 2 | 1600 | 10:00 | 150 | 10:00 |
| 3 | 1600 | 10:00 | 190 | 30:00 |

^{a)} Maximum Watt에 도달하는 시간

^{b)} Temp : 목표온도, Hold : 목표온도에 머무르는 시간

폴리에틸렌 재질을 사용하였는데, 5% 질산에 24시간 침지한 후 3차 증류수로 깨끗하게 세척한 후 사용하였다. 기기분석을 위한 표준용액은 알루미늄 표준액 1,000 mg/L (Merck, Germany)를 5% 질산에 희석한 후 필요한 농도로 조제하여 사용하였으며, 회수율 등을 확인하기 위한 인증표준물질, CRM(Certified Reference Materials)으로 사과잎 분말 (NIST SRM 1515)을 구입하여 사용하였다.

시료의 전처리

농산물 또는 식품 중에 존재하는 무기원소의 분석을 위해서는 모든 유기물들이 우선적으로 제거되어야 한다. 분석하고자 하는 원소가 유기물과 결합되어 있는 경우에는 시료의 매질과 공존하는 무기원소에 의한 스펙트럼 간섭을 일으키는 문제가 종종 발생되므로, 분석방법에 의한 정량한계 등을 고려하여 적절한 방법으로 시료를 분해하여야 한다. 기기분석을 위해 시료를 전처리하는 방법은 다양한데, 과거에는 회화로를 이용하여 고온에서 분해하는 건식분해법이 가장 많이 사용되었으나 최근에는 회화 과정에서 발생할 수 있는 교차오염 등의 문제점을 보완한 질산을 이용한 습식분해법이 많이 사용되고 있다. 질산을 이용한 습식분해법의 경우 분해에 많은 양의 산과 시간이 소요되기 때문에 실험자가 장기간 노출될 수 있는 문제점이 있고, 낮은 회수율과 실험자간의 오차가 현저하게 발생하는 문제점이 있었다. 최근 신속한 전처리 기법인 microwave를 이용하여 전처리를 하게 되면 과거의 전처리 방법과는 달리 시간 단축과 재현성을 높일 수 있는 전처리법이어서 많이 사용되고 있다. microwave 분해법은 밀폐 용기 내에서 조작하기 때문에 저 비점 원소의 휘발이 적고, 적은 양의 산을 사용한다는 장점을 가지고 있다. Sastre 등(2002)은 중금속 분석 전처리 방법 중 microwave법과 국제표준기구(International Organization for Standardization, ISO) 11466의 습식분해법을 비교한 결과, 유기물 함량이 높은 시료 중 중금속 모니터링을 목적으로 하는 분석시에는 microwave법이 효율적인 전처리 방법으로 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 미국 환경보호청(US Environment Protection Agency)의 EPA method 3052를 참고하여 microwave 분해장치(MARS 5 ver 194, CEM, USA)를 이용하여 시료를 분해하였다(US EPA, 1996). 수거한 시료의 준비는 '식품공전 7. 식품 중 유해물질시험법 7.1. 중금속 시험 7.1.1. 시료 채취 원칙'에 준하여 가식부를 시험부위로 하였으며, '농산물 중 중금속 검사를 위한 검체 손질 실무 해설서(식약처, 2014)'를 참고하여 손질하여 사용하였다.

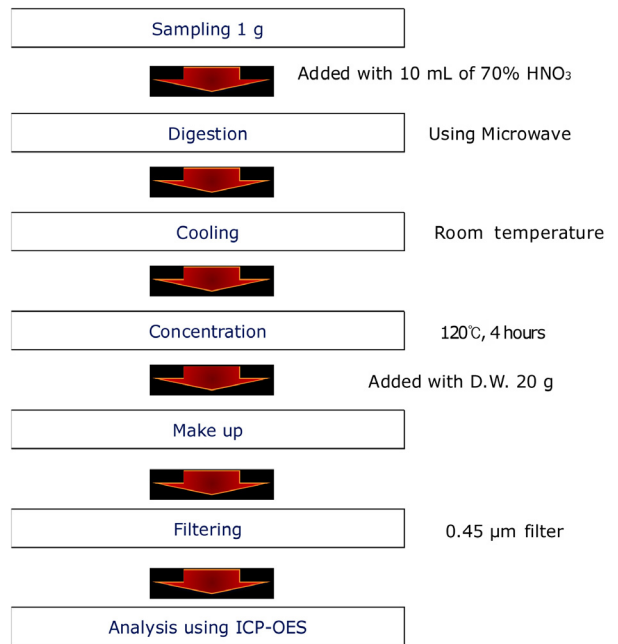


Fig. 1. Flow chart for aluminum analysis.

알루미늄 분석

손질된 검체를 균질기(Hallde VCM-41, Sweden)로 균질화하여 시료로 사용하거나, 폴리에틸렌 용기에 담아 냉동 (-20°C 이하) 보관 후 실온에서 해동하여 사용하였다. 시료 [수분이 많은 시료(배추, 무 등)는 2 g, 수분이 적은 시료(쌀, 콩 등)는 1 g]를 정확히 취해 microwave 분해용기(vessel)에 넣고 70% 질산 10 mL를 첨가한 후 분해용기를 heating block 장비(ED 16, LabTech, USA)에 넣고 80°C에서 30분간 예비분해를 시켰다. 예비분해된 시료에 과산화수소 1 mL를 첨가한 후 microwave digestion system으로 5분간 90°C까지 상승 시킨 후 10분간 유지하였고, 다시 5분간 150°C까지 상승 후 10분간 유지한 다음, 다시 5분간 190°C까지 상승 시킨 후 30분간 유지하여 유기물을 완전히 분해하였다 (Table 2). 기기 작동이 끝난 후 충분히 상온까지 냉각 시킨 후 다시 Heating block 장비를 이용하여 120°C에서 4시간 동안 분해액을 휘발시킨 후 잔류물을 3차 증류수로 25-50배가 되도록 정용한 다음 0.45 µm 필터로 여과한 후 시험용액으로 사용하였다(Fig. 1). 원자분광분석용 알루미늄 표준원액 (Merck, Germany) 1,000 mg/L을 5% 질산으로 희석하여 10 mg/kg working solution을 조제한 후 추가로 희석하여

0.01-1.0 mg/kg이 되도록 표준용액을 제조하였다.

과거에는 주로 원자흡광도계로 분석을 했으나 특정 원소마다 특정한 광원을 사용하기 위해 램프를 교체하여야 하는 불편함과 단일 원소만 분석이 가능하여 상대적으로 분석 시간이 많이 소요되는 단점이 있어(Wang *et al.*, 1991), 최근에는 이의 단점을 보완한 동시에 많은 원소를 분석할 수 있는 유도결합플라즈마방출분광기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)를 주로 사용하고 있다. 따라서 본 연구에서도 유도결합플라즈마방출분광기(VISTA-PRO, Varian, USA)를 사용하여 다소비 농산물 중에 존재하는 알루미늄 농도를 정량하였으며, 기기분석 조건은 Table 3과 같다.

시험법 검증

회수율 시험은 미국표준기술연구소 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 의 인증표준물질 (Certified Reference Materials)을 이용하여 분석시료와 동일한 조건으로 3회 반복하여 측정하였다. 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)는 반응의 표준편차와 검량곡선의 기울기에 근거하여 산출하였는데, LOQ 수준의 농도와 2 LOQ 수준의 표준용액

을 7회 반복 측정하여 평균값으로 검량 y를 작성하여 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$LOD = 3.14 \sigma/S, LOQ = 10 \sigma/S$$

(σ : 반응의 표준편차, S : 검량선의 기울기)

측정불확도

GUM(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)(ISO, 1995)과 EURACHEM/CITAC Guide (EURACHEM, 2012)에 근거하여 알루미늄에 대한 측정불확도 모델 관계식을 아래와 같이 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였으며 전체적인 불확도 요인과 세부내용은 Fig. 2에 나타내었다. 불확도 요인 및 산출방법은 불확도 인자를 검토한 후 요인별 표준불확도 및 자유도 계산을 통해 합성불확도를 구하였다. 자유도는 KOLAS 지침에 따라 반복 측정시 자유도는 n-1로 계산하였고, 최소 제공방법에 의하여 직선의 절편과 기울기를 결정하기 위해 n개의 독립적인 관측값이 사용된 경우에는 절편 또는 기울기에 대한 표준불확도의 자유도를 n-2로 계산하였다(KOLAS, 2013). 합성표준불확도는 각각의 측정결과에 대한 표준불확도이며, 합성은 불확도 전파의 법칙(law of propagation of uncertainty)을 이용하여 구하였다. 확장불확도는 포함인자 k와 계산된 합성표준불확도를 곱하여 최종적으로 불확도를 산출하였다.

Table 3. Inductively Coupled plasma Optical Emission Spectrometer condition of aluminium analysis

| Parameter | Condition |
|--------------------|------------|
| RF Power | 1250 W |
| Plasma gas flow | 15.0 L/min |
| Nebulizer gas flow | 0.8 L/min |
| Auxillary gas flow | 1.5 L/min |
| Pump | 1.5 mL/min |
| Wavelength | 396.152 nm |

$$C_s = C_c \times \frac{W_f}{W_s}$$

C_s : Concentration of sample (mg/kg)
 C_c : Calculation of concentration in sample (mg/kg)
 W_s : Weight of sample (g)
 W_f : Final weight of sample (g)

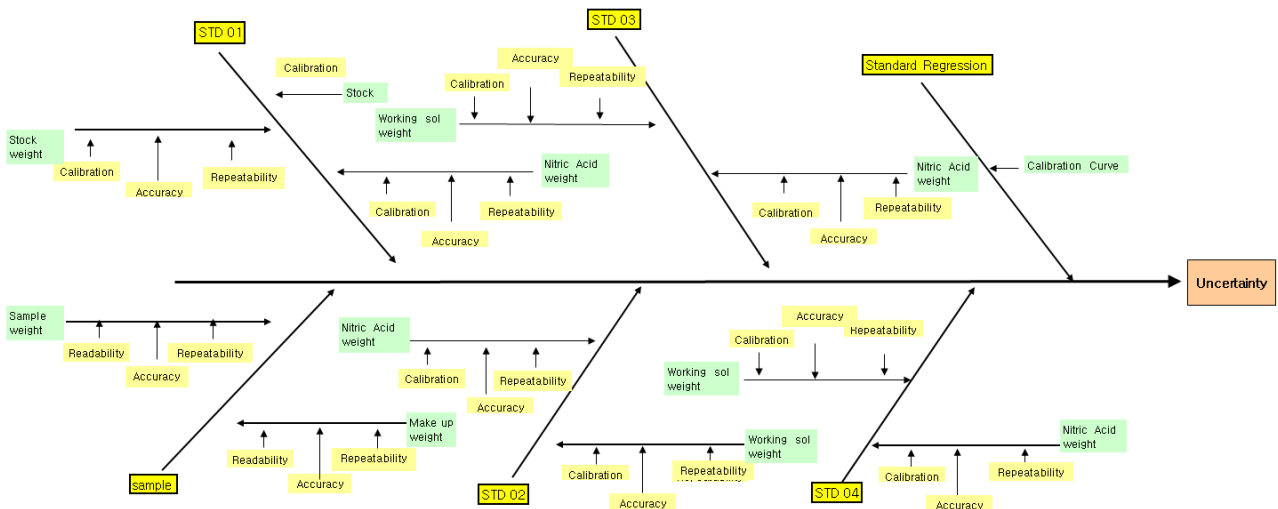


Fig. 2. Fish bone diagram of uncertainty sources in aluminum analysis (std; standard solution).

Table 4. Precision of aluminum analysis in polished rice

| Concentration | Interday (C.V.%) | | | Interday (C.V.%) |
|---------------|------------------|-------|-------|------------------|
| | 1 day | 2 day | 3 day | |
| 0.1 mg/kg | 2.6 | 3.2 | 1.5 | 4.3 |
| 1.0 mg/kg | 1.2 | 1.9 | 1.4 | 2.7 |

Table 5. Recovery test for aluminum analysis using NIST 1515

| Metal | Certified value (mg/kg) | Analytical result (mg/kg) | Recovery (%) |
|-----------|-------------------------|---------------------------|--------------|
| Aluminium | 286±9 | 279.1±2.5 | 97.6±0.9 |

위해도 평가

농산물 섭취로 인한 알루미늄 노출량 산출을 위해서 식품 섭취량 및 평균 체중은 질병관리본부에서 발간한 '국민건강영양조사 5기 (2010년)' 자료를 활용(Korea Centers for Disease Control & Prevention, 2010)하였는데, 원시자료로부터 식품별 섭취량을 얻기 위해 통계프로그램인 SPSS (ver 14.0, SPSS Inc., USA)를 사용하여 3차 식품코드에 따라 식품섭취량을 산출하였으며, 평균 체중은 55 kg을 사용하였다. 알루미늄의 노출량 평가는 결정론적 접근방식 (determination approach)에 따라 수행하였으며 농산물별로 알루미늄 평균 농도만을 적용하였다.

$$\text{위해도} = \frac{\text{농산물 섭취를 통한 알루미늄 노출량 (mg/kg b.w./week)}}{\text{JECFA에서 제시한 PTWI (mg/kg b.w./week)}} \times 100 (\%)$$

결과 및 고찰

검출 및 정량한계, 직선성

알루미늄 분석에 대한 검출한계와 정량한계는 7반복에 대한 표준편차와 기술품을 이용하여 구하였는데, 검출한계는 0.851 µg/kg, 정량한계는 2.838 µg/kg으로 산출되었다. 알루미늄의 검량선은 0.01~1.0 mg/kg 사이의 농도에서 작성되었고, R²값이 0.9999 이상으로 나타나 우수한 직선성을 보여주었다. 또한 당일, 3일, 5일, 7일간 검량선 변동양상을 살펴본 결과 일정하게 검량선이 작성(R² 0.9998 이상 유지)됨을 확인하였다.

재현성, 정밀성, 회수율

알루미늄 분석의 정밀성 및 재현성을 확인하기 위하여 쌀 분말 시료에 알루미늄 표준물질의 희석배수를 고려한 최종농도 기준으로 Low level인 0.1 mg/kg, High level인 1.0 mg/kg 농도로 첨가하여 3반복씩 3일간 분석하였다. 그 결과 분석일 사이의 C.V.%(Coefficient of Variation) 값이 5% 미만으로 양호한 정밀성을 확인하였다(Table 4). 또한 알루미늄의 회수율 확인을 위하여 인증표준물질인 사과잎 분말(NIST SRM 1515, 286±9 mg/kg)을 이용하여 측정된 결과 97.6±0.9%의 회수율과 반복측정에 따른 C.V.(%)는 5% 미만

으로 분석되었고(Table 5), 이는 AOAC에서 권장하는 수준을 만족하였다(AOAC, 2002).

측정불확도

알루미늄 분석에서 불확도 요인을 시료전처리(저울 교정 성적서, 저울 안정성), 표준용액제조(저울 교정 성적서, 표준물질 인중값), 검정곡선으로 나누어 각각 상대불확도와 자유도를 구하였다. 이렇게 산출된 상대불확도와 포함인자 *k*를 이용하여 확장불확도를 계산하여 측정불확도를 산출하였다.

시료전처리에 대한 불확도는 저울 교정 성적서상의 불확도와 저울 안정성이 불확도 요인으로 고려되었다. 저울 교정 성적서상의 불확도는 95% 신뢰수준에서 0.0004 g의 불확도를 가지고 있으므로 표준불확도는 0.0002가 된다. 저울 안정성은 크게 시료 칭량과 정용으로 나누어 실시하였는데, 분동 1 g을 15회 반복측정한 값과 분동 10 g을 15회 반복측정한 값을 이용하여 표준불확도를 각각 구하였으며, 저울의 분해능은 0.0001 g으로 분해능에 대한 표준불확도는 0.000029이었다. 시료 칭량과 정용에 대한 합성표준불확도는 각각 0.000202이고, 시료전처리에 대한 상대표준불확도는 0.0002이었다.

표준용액의 불확도는 각각의 조제 단계에서 사용된 저울의 안정성과 교정 성적서상에 대한 불확도를 요인으로 stock solution과 working solution의 불확도를 이용하여 상대표준불확도를 산출하였으며, 각 농도별 상대표준불확도는 1 mg/kg은 0.0015, 0.5 mg/kg은 0.000099, 0.1 mg/kg은 0.00020, 0.01 mg/kg은 0.00079 이었다.

기기분석에 있어서 검정곡선의 직선성이 유지되지 않을 때에는 측정결과 값의 주요한 불확도 요인이 된다. 검량선의 불확도 측정을 위해 보관 표준용액으로부터 희석된 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 mg/kg을 3회씩 반복 측정하였다. 상관계수는 0.99999, 검정곡선은 선형 최소제곱법을 이용하여 산출하였고, 직선성표준불확도 0.00475, 자유도 10, 상대표준불확도는 0.0048이었다.

합성된 상대표준 불확도는 0.005로 산정되었고, 확장불확도는 합성표준불확도에서 계산된 값에 포함인자 *k*를 곱하여 산출하였는데(포함인자 *k*는 Welch-Satterthwaite 공식을 이용하여 추정), 유효자유도가 10 이상이므로 약 95% 신뢰수준에서 포함인자는 2이었다. 따라서 산출된 확장불확도는 알루미늄

Table 6. The aluminium concentration of each agricultural products

| Samples | N ^{a)} | Aluminium (mg/kg) |
|---------------------|-----------------|---|
| Potato (P) | 11 | 0.257 ± 0.147 ^{b)} (0.120-0.577) ^{c)} |
| Sweet potato (SP) | 11 | 0.549 ± 0.389 (0.168-1.077) |
| Korean cabbage (KC) | 11 | 0.546 ± 0.626 (0.186-2.345) |
| Leek (L) | 10 | 1.015 ± 1.153 (0.162-3.529) |
| Carrot (CA) | 12 | 1.213 ± 1.081 (0.304-4.136) |
| Welsh onion (WO) | 11 | 3.511 ± 1.984 (0.372-17.99) |
| Spinach (S) | 10 | 6.963 ± 5.903 (2.344-19.31) |
| Polished rice (PR) | 11 | 0.526 ± 0.348 (0.151-1.016) |
| Garlic (G) | 11 | 0.524 ± 0.215 (0.274-0.877) |
| Radish (R) | 11 | 0.950 ± 1.120 (0.187-4.028) |
| Corn (C) | 11 | 1.316 ± 2.358 (0.171-8.048) |
| Soybean (SB) | 10 | 6.207 ± 5.313 (1.005-18.43) |

^{a)} N, Number of samples

^{b)} Mean value±SD (standard of deviation)

^{c)} Concentration range (minimum-maximum)

Table 7. Frequency distribution of aluminium concentration of each agricultural products

| Sample | n | Concentration range (mg/kg) | | | | | | | |
|--------|----|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | | $x < 0.1$ | $x \geq 0.1$ | $x \geq 0.2$ | $x \geq 0.3$ | $x \geq 0.5$ | $x \geq 1.0$ | $x \geq 5.0$ | $x \geq 10.0$ |
| P | 11 | - | 5 | 3 | 2 | 1 | - | - | - |
| SP | 11 | - | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | - | - |
| KC | 11 | - | 1 | 4 | 3 | 2 | 1 | - | - |
| L | 10 | - | 1 | 3 | 1 | 2 | 3 | - | - |
| CA | 12 | - | - | - | 2 | 6 | 4 | - | - |
| WO | 11 | - | - | - | 1 | 2 | 7 | - | 1 |
| S | 10 | - | - | - | - | - | 6 | 1 | 3 |
| PR | 11 | - | 3 | 2 | - | 5 | 1 | - | - |
| G | 11 | - | - | 3 | 3 | 5 | - | - | - |
| R | 11 | - | 2 | 2 | 2 | 5 | 2 | - | - |
| C | 11 | - | 1 | 4 | 1 | 3 | 1 | 1 | - |
| SB | 10 | - | - | - | - | - | 5 | 4 | 1 |

미늄 1.0000±0.0101 mg/kg 이었다. 또한 결과값에 대한 확장불확도가 1.01%로 나타나, 유럽연합에서 권고하는 32% 범위에 포함 되었다(EU, 2010).

각 불확도 요인이 전체 불확도에서 차지하는 비율은 시료 전처리 2.6%, 표준용액제조 34.1%, 검정곡선 63.2%의 비율을 보였는데, 이러한 결과로부터 알루미늄 측정 실험시 불확도의 영향이 검정곡선에서 가장 많이 기인함을 알 수 있었다.

농산물 중 알루미늄 함량

감자 등 다소비 농산물 12품목에 대한 알루미늄 평균 검출농도를 살펴보면 시금치 6.963±5.903 mg/kg, 콩 6.207±5.313 mg/kg, 대파 3.511±4.984 mg/kg의 순으로 높게

나타났으며, 감자에서 0.257±0.147 mg/kg으로 가장 낮은 농도를 보였다(Table 6). 품목별로 최고 농도값은 시금치 19.310 mg/kg, 콩 18.433 mg/kg, 대파 17.985 mg/kg의 순으로 나타났고, 국민의 주식인 쌀에 대해서는 0.151-1.016 mg/kg의 검출농도를 보였다(Table 7). Stahl 등(2011)에 의하면 알루미늄은 가공되지 않은 식품에서 약 5 mg/kg 이하로 존재하며, 이 중 밀치와 코코아는 알루미늄 함량이 아주 높은 농도로 검출되는 것으로 알려져 있다. 다소비 농산물에 대하여 품목별로 알루미늄이 검출되는 농도는 Table 7에 나타난 바와 같이 0.1 mg/kg 미만은 없었으며, 대부분의 시료에서 0.1-1.0 mg/kg 농도 범주에서 검출되어 타 문헌과 유사한 수준이었다(ASDTR, 2008; JECFA, 2011).

Table 8. Food daily intake of each agricultural products

| Item | P ^{a)} | SP ^{b)} | KC ^{c)} | L ^{d)} | CA ^{e)} | W ^{f)} |
|---------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Intake(g/day) | 19.3 | 12.5 | 60.7 | 2.2 | 5.6 | 12.5 |
| Item | S ^{g)} | PR ^{h)} | G ⁱ⁾ | R ^{j)} | CA ^{k)} | SB ^{l)} |
| Intake(g/day) | 6.6 | 169.8 | 4.5 | 7.7 | 0.5 | 0.6 |

a) potato, b) sweet potato, c) Korean cabbage, d) leek, e) carrot, f) welsh onion, g) spinach, h) polished rice, i) garlic, j) radish, k) corn, l) soybean

Table 9. Daily mean dietary exposure and risk of aluminium for agricultural products

| Sample | Al content (mg/kg) | Food intake (g/day) | Al exposure | | % PTWI |
|--------|--------------------|---------------------|-------------|----------------|--------|
| | | | ug/day | ug/kg b.w./day | |
| P | 0.257 | 19.3 | 4.96 | 0.090 | 0.03 |
| SP | 0.549 | 12.5 | 6.86 | 0.125 | 0.04 |
| KC | 0.546 | 60.7 | 33.14 | 0.603 | 0.21 |
| L | 1.015 | 2.2 | 2.23 | 0.041 | 0.01 |
| CA | 1.213 | 5.6 | 6.79 | 0.124 | 0.04 |
| WO | 3.511 | 12.5 | 43.89 | 0.798 | 0.28 |
| S | 6.963 | 6.6 | 45.96 | 0.836 | 0.29 |
| PR | 0.526 | 169.8 | 89.31 | 1.624 | 0.57 |
| G | 0.524 | 4.5 | 2.36 | 0.043 | 0.02 |
| R | 0.950 | 7.7 | 7.32 | 0.133 | 0.05 |
| C | 1.316 | 0.5 | 0.66 | 0.012 | 0.00 |
| SB | 6.207 | 0.6 | 3.72 | 0.068 | 0.02 |
| Total | 1.895 | 302.5 | 573.24 | 10.423 | 3.65 |

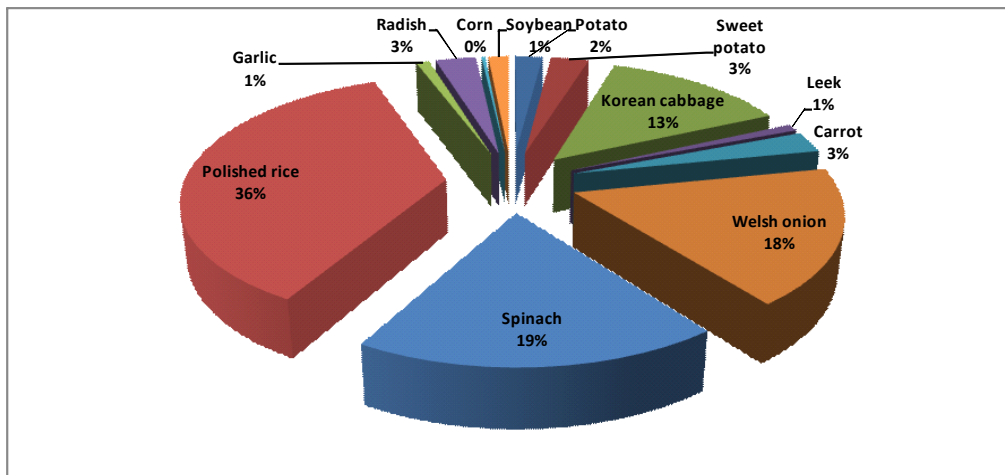


Fig. 3. Contribution rate of aluminum exposure by agricultural products.

농산물 중 알루미늄 위해도 평가

본 연구에서 조사된 다소비 농산물에 대하여 국민들이 일상적인 수준에서 농산물을 섭취할 경우 알루미늄에 노출되는 수준을 확인하였다. 알루미늄 위해 정도는 품목별 알루미늄 평균 검출농도에 식품 섭취량(Table 8)을 고려하여 국민 평균 체중(55 kg)으로 산출하였는데, 다소비 농산물 12품목

130점에 대한 알루미늄 평균 함량은 1.895 mg/kg으로 일일 노출량은 0.573 mg/day이었다(Table 9). 품목별 알루미늄 일일 노출량은 쌀이 89.31 μ g/day로 가장 높았고, 시금치 45.96 μ g/day, 대파 43.89 μ g/day 순으로 높게 나타났으며, 위해정도는 PTWI(2 mg/kg body weight/week, JECFA, 2011) 대비하여 국민 주식인 쌀이 0.57%로 가장 높

있고, 다음으로 시금치 0.29%, 대파 0.28% 순으로 나타났다 (Table 9). 품목별 알루미늄 노출 기여율은 쌀 36%, 시금치 19%, 대파 18%의 순으로 나타났고(Fig. 3), 다소비 농산물 12품목 중 쌀, 시금치, 대파 3품목이 차지하는 비중이 전체의 73%로 평가되었다. 노출량에 따른 위해도는 다소비 농산물 12품목을 모두 섭취했을 경우 PTWI 대비 3.65% 수준으로 나타나, 우리나라 일반 국민이 농산물 섭취로 인한 알루미늄 위해 가능성은 상당히 낮은 것으로 평가되었다.

요 약

국내에서 유통되고 있는 다소비 농산물 12품목에 대하여 알루미늄 오염정도를 조사하여 국민의 식품별 섭취량을 고려한 알루미늄 위해 정도를 평가하였다. 분석시료는 국내 유통 중인 농산물 중 국민 다소비 품목인 쌀 등 12품목 130건을 수거하여, 식품의약품안전처에서 발행한 「검체 손질 실무 해설서」를 토대로 시료를 손질 및 균질화한 다음 microwave 법으로 분해한 후 그 용액을 유도결합플라즈마방출분광기를 이용하여 알루미늄 성분을 분석하였다. 검출한계와 정량한계는 반응의 표준편차와 검량곡선의 기울기에 근거하여 산출하였는데, 알루미늄에 대한 검출한계는 0.851 µg/kg, 정량한계는 2.838 µg/kg이었다. 분석법에 대한 검증으로 검량선에 대한 직선성 R2 0.9999 이상임을 확인하였고, AOAC 재현성 및 정밀성을 확인 한 결과 C.V.% 값이 5% 미만으로 상당히 양호하게 나타났으며, 회수율 또한 97.6%로 AOAC에서 권장하는 기준을 만족하였다. 알루미늄 평균 검출농도는 시금치 6.963 mg/kg, 콩 6.207 mg/kg, 대파 3.511 mg/kg 순으로 높게 나타났고, 감자에서 0.257 mg/kg으로 가장 낮은 농도를 보였다. 국민들이 일상적으로 섭취하는 다소비 농산물에서 알루미늄의 노출정도를 확인하였는데, 12품목 130건에 대한 알루미늄 평균 함량은 1.895 mg/kg으로 일일 노출량은 0.573 mg/day로 나타났다. 품목별로는 쌀이 89.31 µg/day로 노출량이 가장 높았고, 시금치 45.96 µg/day, 대파 43.89 µg/day 순으로 나타나 노출 기여율이 쌀 36%, 시금치 19%, 대파 18%의 순으로 평가되었다. 본 연구에서 노출량에 따른 위해도는 다소비 농산물 12품목을 모두 섭취하였을 경우 PTWI 대비 3.65% 수준으로, 국민이 농산물 섭취로 인한 알루미늄 위해 가능성은 상당히 낮은 것으로 평가되었다.

References

- Aguilar, F., Autrup, H., Barlow, S., Castle, L., Crebelli, R., Dekant, W., Engel, K.-H., Gontard, N., Gott, D., Grilli, S., Gürtler, R., Larsen, J.-C., Leclercq, C., Leblanc, J.-C., Malcata, F.-X., Mennes, W., Milana, M.-R., Pratt, I., Rietjens, I., Tobbac, P., & Toldrá, F. (2008). Safety of aluminium from dietary intake scientific opinion of the panel on food additives, flavourings, processing Aids and Food Contact Materials (AFC). *The EFSA Journal*, 754,1-34.
- Aguilar, F., Autrup, H., Barlow, S., Castle, L., Crebelli, R., Dekant, W., Engel, K.-H., Gontard, N., Gott, D., Grilli, S., Gürtler, R., Larsen, J.-C., Leclercq, C., Leblanc, J.-C., Malcata, F.-X., Mennes, W., Milana, M.-R., Pratt, I., Rietjens, I., Tobbac, P., & Toldrá, F. (2008). Opinion on safety of aluminium from dietary intake. *The EFSA Journal*, 754, 2-88.
- Baselt R. C. (2000). Disposition of toxic drugs and chemicals in man(5th ed). Chemical Toxicology Institute, Foster city, CA.
- Ellison, S. L., Rosslein, M., & Williams, A. (2000). Quantifying uncertainty in analytical measurement. In *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. Eurachem.
- EURACHEM, 2012. *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, Third edition, EURACHEM, London, UK.
- Johnson, A. C., & Wood, M. (1990). DNA, a possible site of action of aluminum in *Rhizobium* spp. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(12), 3629-3633.
- 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 Journal of Food Science and Technology*, 41(3), 238-244.
- Kim, M. H., Kim, J. S., Sho, Y. S., Chung, S. Y., & Lee, J. O. (2003). The study on heavy metal contents in various foods. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 35(4), 561-567.
- Kim, M. K., Kim, W. L., Jung, G. B., & Yun, S. G. (2001). Safety assessment of heavy metals in agricultural products of Korea. *Korean journal of Environmental Agriculture*, 20(3), 169-174.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., & Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462(1), 59-72.
- Stahl, T., Taschan, H., & Brunn, H. (2011). Aluminium content of selected foods and food products. *Environmental Sciences Europe*, 23(1), 37.
- Wang, Y., Lu, C., Xiao, Z., Wang, G., Kuan, S. S., & Rigsby, E. J. (1991). Determination of aluminum in foods by stabilized temperature platform graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39(4), 724-726.
- World Health Organization (WHO), 1997. First draft

prepared by H. Habs, B. Simon, K.U. Thiedemann and P. Howe. Aluminium Environmental Health Criteria 194. IPCS.

Yokel, R. A. (2000). The toxicology of aluminium in the brain : a review. *Neurotoxicology*, 21, 813-828.

Zenz, C., Dickerson, O. B., & Horvath 3rd, E. P. (1994). *Occupational Medicine* 3rd edition. Inc. St. Louis: Mosby-Year Book.