

Research Article



CrossMark

Open Access

폐광산 인근 지역에서 생산되는 농산물의 중금속 오염도 평가

안재민*, 장순영, 황향란, 박대한, 이봄내, 김셋별, 이광희

국립농산물품질관리원 경북지원 품질관리과

Risk Assessment about Heavy Metals Contamination in Agricultural Products at Abandoned Mine Area

Jae-Min An*, Soon-Young Chang, Hyang-Ran Hwang, Dae-Han Park, Bom-Nae Lee, Saet-Byeol Kim, and Gwang-Hee Lee (Department of quality control, Gyeongbuk Provincial Office, National Agriculture Products Quality Management Service, Daegu 41423, Korea)

Received: 3 January 2020/ Revised: 1 February 2020/ Accepted: 7 February 2020

Copyright © 2020 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.

ORCID

Jae-Min An

<https://orcid.org/0000-0002-9964-2438>

Abstract

BACKGROUND: This study was to carry out risk assessment of contamination of cadmium (Cd), lead (Pb), and inorganic arsenic (I-As) in agricultural products of 25 crops from the abandoned mine areas. The 36 typical investigation sites located in Gyeongbuk provincial area were selected by considering the heavy metal levels, that had been known that the amount of the heavy metals exceeded the contamination level based on the previous survey.

METHODS AND RESULTS: Cadmium, lead, and total arsenic (T-As) concentrations were determined using microwave device and ICP-MS. Inorganic arsenic was determined by HPLC-ICP-MS. The limits of quantification for heavy metals were 0.59 µg/kg for Cd, 0.42 µg/kg for Pb, 0.55 µg/kg for T-As, and sum of As (III) (1.74 µg/kg) and As (V) (2.25 µg/kg) for I-As, respectively. The contents of Cd, Pb, and I-As (only rice) were N.D.-0.958 mg/kg, N.D.-0.227 mg/kg, and 0.082 mg/kg, respectively, in the agricultural products. For risk assessment, dietary exposures of heavy metals through usual intake were 5.20×10^{-4} - 7.15×10^0

µg/day for Cd, 7.00×10^{-5} - 7.75×10^{-1} µg/day for Pb, and 1.17×10^1 µg/day for I-As, taking 0.01-14.37%, 0.01-2.05%, and 15.16% as risk indices, respectively.

CONCLUSION: It requires to consider the critical levels of heavy metals in agricultural products due to unexpectedly high levels in a few places, while concentrations of heavy metals in the samples were relatively low in most areas.

Key words: Agricultural Product, Heavy Metal, Mine Area, Risk Assessment

서론

19세기 산업혁명과 더불어 시작된 산업의 발달로 산업체로부터 배출되는 물질에는 중금속 등의 오염물질이 다량 함유되어 있으며, 이는 토양, 수질, 대기 등의 환경오염을 유발시키고 동·식물들이 중금속 오염에 노출될 가능성이 점점 증가되고 있다[1, 2]. 중금속(heavy metal)은 비중이 4.0 이상인 금속 원소로서 오염원으로부터 체내에 일단 축적이 되면 배출이 잘 되지 않아 다양한 질병을 유발시키는 카드뮴, 납, 수은, 비소 등과 같이 정부차원에서 관리하고 있는 금속원소를 말한다. 또한, 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 동식물 등에 미치는 유해정도 및 인체 발암유발 가능성에 따라 Group 1 (인체 발암성물질)부터

*Corresponding author: Jae-Min An
Phone: +82-53-320-5391; Fax: +82-53-327-0588;
E-mail: ahjm@korea.kr

Group 4 (인체 비발암성추정물질)까지 5개 그룹으로 분류하여 관리하고 있다[3](IARC, 2004; JECFA, 2010).

농산물의 중금속 오염은 유통 및 가공과정에서 간헐적으로 발생되기도 하지만 대부분은 생산과정의 재배환경에서 오염된 토양과 물, 그리고 대기 등에 의해 일어난다고 보고되고 있다[4, 5]. 이러한 오염된 환경에서 재배된 농산물의 섭취를 통해 중금속은 우리의 몸속으로 들어오게 되며 체내에 한 번 흡수되면 쉽게 분해되거나 제거되지 않고 상당량은 축적되어 건강을 위협하고 있는 실정이다. 이미 1970년대에 FAO/WHO 합동회의에서 카드뮴, 납, 수은, 비소 등의 중금속을 환경오염물질로 논의되기 시작했고, UNEP (United Nations Environment Programme)의 GEMS/Food (Global Environment Monitoring System) 자료를 근거로 국제적으로 식품에 대한 중금속 기준을 설정하였고 위험평가를 위한 기초자료로 활용중이다(GEMS/Food, 2019).

현재, 국내에서는 토양 및 수질 오염을 유발시킬 개연성이 있는 휴·폐광산이 936개소(석탄광산 335, 금속광산 303 등)가 전국적으로 산재되어 있다[2, 6-8]. 휴·폐광산은 주변 농경지에 폐재 등을 유입시켜 오염된 토양과 수질 등으로 인해 농작물의 재배환경에 부정적인 영향과 인근에서 생산되는 농산물에 대해 다량의 중금속 함량을 유발시킬 수 있으므로 그에 따른 부작용을 가지고 있다[8-10]. 일반적으로 농산물 중 중금속 기준설정을 위하여 유통 농산물에 대해서만 모니터링과 연구가 진행되고 있고, 중금속의 직·간접적 오염원이 될 수 있는 휴·폐광산 인근지역 인근에서 생산되는 농산물에 대한 모니터링 데이터 부족과 위해평가 결과에 대한 자료 등이 미흡한 현실이다[11, 12]. 따라서, 본 연구에서는 대구·경북지역의 36개 폐광산 인근 지역에서 생산되는 25개 품목 농산물에 대해 중금속 오염도 조사와 더불어 위험평가를 통해 안전한 농산물의 생산과 유통에 기여될 수 있도록 본 연구를 수행하게 되었다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구의 진행을 위한 조사대상 농산물은 2014년부터 2018년까지 5년에 걸쳐 대구·경북지역 폐광산 인근에서 생산된 쌀(조곡상태로 수거하여 제현 후 백미로 가공), 고추, 배추, 감자, 옥수수 등 우리나라 국민들이 주로 섭취하는 다 소비 농산물 25개 품목 1,059건으로 하였다. 국립농산물품질관리원의 '농산물 중금속 안전성조사 계획'을 근거로 휴·폐광산 주변 오염 농경지에서 생산된 농산물을 수확 10일전 생산농가에 직접 방문하여 수거한 후 검체로 사용하였다(Table 1). 시료 수거는 '농산물 등의 안전성조사 업무처리요령(식품의약품안전처고시 제2019-5호)'을 참고하여 분석 시료의 대표성 확보를 위해 최소 1-3 kg 이상을 품목명과 수거지역을 표시한 폴리에틸렌(P.E.) 봉투에 신속히 운반 및 처리하여 보관하였다.

Table 1. The number of agricultural products in Gyeongbuk province

Samples	Number
Rice	365
Pepper	343
Korean Cabbage	56
Potato	42
Maize	39
Wild Berry	34
Garlic	28
Soybean	19
Chwinamul	16
Peach	15
Onion	13
Welsh onion	12
Bracken	9
Apple	9
Radish	8
Sweet potato	7
Jujube	7
Sesame	7
Japanese apricot	6
Ballon flower	5
Cabbage	5
Perilla leaves	4
Squash	4
Peanut	3
Chinese chives	3
Total	1,059

시약 및 초자

본 연구를 위해 사용된 모든 시약은 특급으로 구입하여 사용하였고, 시료의 산 분해를 위해 반도체급 70% 질산(Dong woo Fine-Chem, Korea)과 분해 보조제로 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·cm 수준으로 정제된 3차 증류수를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 초자는 폴리에틸렌(P.E.) 재질을 사용하였는데, 5% 질산에 24시간 침지시키고 3차 증류수로 충분히 세척한 후 건조하여 사용하였다. 카드뮴, 납, 총비소의 분석을 위하여 표준원액 1,000 mg/L (Merck, Darmstadt, Germany)을 5% 질산을 이용하여 10 mg/L로 혼합 희석하여 working solution으로 사용하였고, 매번 분석시 standard solution을 조제하여 사용하였다. 무기비소(arsenite와 arsenate의 합)의 정량 분석을 위해서 arsenite (High-Purity Standards, USA), arsenate (High-Purity Standards, USA) 1,000 mg/L의 표준용액을 각각 사용하였는데, pH 5.6으로 조제된 5 mM malonic acid (Sigma Aldrich, USA, 99.0%)를 매질로 10 mg/L로 혼합 희석하여 working solution으로 사용하였고, 매번 분

석시 standard solution을 조제하여 분석에 활용하였다. 비소 화학종 분리를 위하여 HPLC에서 사용된 이동상과 비소 화학종 추출을 위한 용매로 추출과정에서 비소 화학종간의 이동이 없고 효율이 좋은 5 mM malonic acid를 사용하였다 [5, 13], (MFDS, 2017). 중금속 분석법의 유효성 검증을 위한 정확도와 정밀도는 시판되는 인증표준물질(CRM, Certified Reference Materials)을 구입하여 사용하였다.

시료 전처리

쌀을 제외한 시료의 준비는 「식품공전 제8. 일반시험법, 9. 식품 중 유해물질, 9.1.1. 중금속 시험재료(농·임산물)」에 준하여 가식부를 원칙으로 사용하였으며, 「농산물 중 중금속 검사를 위한 검체 손질 실무해설서(식품의약품안전처, 2014)」를 참고하여 검체를 손질하여 실험에 사용하였다. 쌀 시료의 준비는 제현기(FC-2K, Tokyo, Japan)를 이용하여 조곡상태에서 왕겨를 제거한 현미로 제현한 후, 500 g 이상을 취하여 정미기(MC-90A, Tokyo, Japan)로 백미(12분도, 현백률 90.4%) 상태로 가공하여 본 실험재료로 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 시료균질기(Hadde VCM-41, Sweden)로 균질화하여 사용하였고, 사용 후 남은 시료는 품목명칭 등을 표기한 PE 용기에 담아 3개월간 -20°C 냉동 보관 후 폐기하였다. 중금속 함량은 '식품의 기준 및 규격(2018)'에 중금속 기준이 설정되어 있는 쌀에 대해서는 3성분(카드뮴, 납, 무기비소), 쌀 이외의 농산물에 대해서는 2성분(카드뮴, 납)을 분석하였다.

카드뮴, 납, 총비소 분석

무기원소인 카드뮴, 납, 비소의 함량을 측정하기 위해서는 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) 등을 활용한 기기분석 이전에 분석에 방해가 되는 다양한 유기물질들을 질산과 같은 강산을 이용하여 반드시 제거시켜야 한다.

시료 1.0 g을 정확히 취하여 microwave용 테프론 용기에 넣고 70% 질산 10 mL를 첨가 후 흡 제거 등을 위해 분해용기를 heating block 장비(ED 16, LabTech, USA)에서 85°C, 30분간 예비분해를 진행한 후, 과산화수소 1 mL를 첨가하고 microwave digestion system으로 유기물을 완전히 분해하였다(Table 2). 분해가 끝나고 30분간 상온으로 냉각 후 다시 heating block 장비를 이용하여 120°C에서 약 4시간 동안 최종 분해액이 1 mL가 될 때까지 농축시켰다. 잔류물의 회석배수가 최종적으로 20배(약 20 g)가 되도록 3차 증류수를 이용하여 증량법으로 정용한 다음 0.45 µm 필터로 여과 후 기기분석에 사용하였다. 최근에는 낮은 기기검출한계와 높은 재현성을 유지하기 위하여 유도결합플라즈마질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP/MS)를 주로 사용하고 있는데, 본 연구에서도 ICP-MS (Agilent 7700, USA)를 이용하여 카드뮴, 납, 비소를 정량하였으며, 기기분석 조건은 Table 3과 같다. 표준용액은 원자분광분석용 카드뮴, 납, 비소 표준원액(Merck, Germany) 1,000 mg/L를 5% 질산 용액으로 희석하여 1차로 10.0 mg/kg 혼합 working solution을 조제한 후, 매번 측정시마다 추가로 희석하여 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 µg/kg이 되도록 standard solution을 조제하여 사용하였다.

무기비소 분석

최근 크롬, 비소, 수은 등과 같이 무기원소를 구성하고 있는 종(species)에 따른 독성 차이로, 정확한 위험평가를 위해서는 반드시 선택적인 종의 분리를 통한 정량이 이루어져야 한다 [14]. 비소 또한 종의 분리를 통한 독성 평가가 필요하므로, 국제적으로 주로 활용되고 있는 분석방법인 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)로 화학종을 분리하고 검출기로 ICP-MS를 결합한 형태인 HPLC-ICP-MS (High

Table 2. Operating condition of microwave instrument

Step	Power (Watt)	Time ^{a)} (min)	Temp ^{b)} (°C)	Hold ^{c)} (min)
1	800	5:00	90	10:00
2	1,000	5:00	150	10:00
3	1,200	5:00	190	25:00

^{a)} Ramping time

^{b)} Target temperature

^{c)} Stay time in target temperature

Table 3. ICP-MS Condition for heavy metals analysis

Parameter	Operating conditions
RF Power	1,300 W
Plasma gas flow	15.0 L/min
Nebulizer gas flow	0.91 L/min
Auxillary gas flow	1.45 L/min
Lens voltage	6.50 V
Ion monitored	Cd (m/z) 111 , Pb (m/z) 208, As (m/z) 75

Table 4. HPLC-ICP-MS condition for arsenic species analysis

Instrument parameters	
HPLC	
As speciation	As (III) ^a , As (V) ^b
Column	Anion exchange, Hamilton PRP X-100 (4.1 X 250 mm, 10 μm)
Mobile phase	5 mM malonic acid
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 μL
ICP/MS	
RF Power	1,300 W
Nebulizer gas flow	0.91 L/min
Auxillary gas flow	1.45 L/min
Plasma gas flow	15.0 L/min
Lens voltage	6.50 V
Ion monitored	As (m/z) 75

^a) As (III): Arsenite, ^b) As (V): Arsenate

Performance Liquid Chromatography coupled with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)를 이용하여 arsenite [As(III)]와 arsenate [As(V)]를 분리 정량하였다[13]. 비소 화학종의 추출을 위한 용매 선택에서 추출과정 중에 서로 화학종간의 변환이 일어나지 않아야하므로, 본 연구에서는 식품의약품안전처 ‘식품의 기준 및 규격’에 고시되어 있는 분석방법인 malonic acid를 이용한 추출 시험법으로 무기비소를 정량하였으며(식품의 기준 및 규격; MFDS, 2016), 기기분석 조건은 Table 4와 같다.

시험법 검증

중금속 분석에 필요한 분석기기의 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 반응의 표준편차와 검량곡선의 기울기에 근거하여 산출하였는데, LOQ 수준의 2배 농도와 10배 농도의 표준용액을 7회 반복 측정된 평균값으로 검량 y를 작성하여 계산하였다.

$$\text{분석기기의 검출한계(LOD)} = 3.14 \times \sigma/S$$

$$\text{분석기기의 정량한계(LOQ)} = 10 \times \sigma/S$$

(σ: 반응의 표준편차, S: 검량선의 기울기)

표준용액에 대한 검량곡선의 직선성은 카드뮴, 납, 총비소 및 무기비소 화학종에 대한 각각의 표준용액을 조제하여 분석기기의 상관계수로 확인하였다. 분석결과와 정확도 확인을 위한 회수율 시험은 시판되는 인증표준물질(Certified Reference Materials)을 이용하여 분석시료와 동일한 분석방법으로 전처리한 후 분석기기로 3회 반복하여 측정하였고, 정밀성은 분석결과와 C.V. (Coefficient of Variation, %)로 확인하였다.

위험평가

본 연구대상 농산물에 대한 중금속 위험평가는 식품위생법 시행령 제4조(위험평가의 대상 등) 1항(대통령령 제29973호) 및 Codex의 ‘식품안전성 위험평가역할에 관한 원칙’에 따라 4단계로 구분하여 위험성확인, 위험성결정, 노출평가, 위해도결정의 순으로 수행하였다. 식이섭취 이외에 환경으로부터 기인하는 노출의 경우는 식품에 비하여 노출 기여도가 상당히 낮으므로 본 연구에서는 대상 농산물 중 중금속 노출량 산출에서 제외하였다[15, 16]. 카드뮴, 납, 무기비소의 위험평가는 각 중금속의 평균 함량에 질병관리본부에서 발간한 ‘국민건강영양조사’ 자료를 활용(Korea Centers for Disease Control & Prevention, 2016)하여 섭취량과 평균 체중을 이용하여 평가하였다. 원시자료로부터 식품별 섭취량을 얻기 위해 통계프로그램인 SPSS (ver 14.0, SPSS Inc., USA)를 활용하여 3차 식품코드에 따라 식품섭취량을 산출하였다. 품목별 식이섭취를 통한 중금속 노출량을 산출한 후 카드뮴은 국제식량농업기구/세계보건기구 합동식품첨가물전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 설정한 잠정월간섭취허용량(Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI)과 대비하여 평가하였고, 납은 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI)이 2010년 철회 후 지금까지 별도의 PTWI가 없어 철회 이전 값을 사용하였다(JECFA, 2010). 무기비소의 잠정주간섭취허용량은 2010년에 15 μg/kg b.w./week가 철회된 후로 지금까지 재설정되지 않아 이전의 PTWI값을 사용하여 위해정도를 확인하였다(JECFA, 2010).

$$\text{위해도(\%)} = \frac{\text{대상 식품 섭취로 인한 중금속 노출량} (\mu\text{g/kg b.w./week or month})}{\text{중금속 인체 노출허용량} (\mu\text{g/kg b.w./week or month})} \times 100$$

결과 및 고찰

시험법 검증

카드뮴, 납, 무기비소 시험법 검증을 위한 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 LOQ 2배 수준과 LOQ 10배 수준의 표준용액을 7회 반복 측정된 평균값에 대해 표준편차와 기율기를 이용하여 산출하였다. 정량한계는 카드뮴 0.59 µg/kg, 납 0.42 µg/kg, 총비소 0.55 µg/kg, 무기비소 화학종에서는 arsenite [(As(III)) 1.74 µg/kg], arsenate [(As(V)) 2.25 µg/kg]이었으며, 무기비소의 함량은 arsenite [As(III)]와 arsenate [As(V)]의 합으로 하였다. 또한, 카드뮴, 납, 총비소 및 무기비소의 직선성은 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 µg/kg의 농도에서 진행하였는데, R²의 값은 각 원소 모두 0.9995 이상으로 본 연구를 위한 적합한 시험법임을 확인하였다(Table 5). 시험법에 대한 신뢰성 확보를 위하여 인증표준물질(CRM, Certified

Reference Materials)인 카드뮴 및 납; KRIS 108-01-006 (Wheat Flour, Korea), KRIS 108-05-005 (Tomato Paste, Korea), 총비소 및 무기비소; NIST 1568b (Rice Flour, USA)와 NMIJ 7532-a (Rice Flour, Japan)를 통해 회수율과 정확도를 확인하였다. 카드뮴, 납, 총비소 및 비소 화학종에 대한 평균 회수율은 카드뮴 96.3-97.7%, 납 95.8-98.2%, 총비소 96.1-98.0%, arsenite 94.8%, arsenate 115.4% 이었고, C.V.% (Coefficient of Variation)는 모두 5% 미만으로 AOAC (AOAC International, 2002)와 U.S. FDA의 중급속 시험법 기준[17]을 만족하였다(Table 6). 또한, 국제적 신뢰수준을 확인하기 위하여 영국 식품환경연구청(The Food and Environment Research Agency, FERA)에서 운영하는 국제속련도 프로그램인 FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Scheme)에 참여하여 z-score를 확인한 결과 카드뮴, 납, 총비소 및 무기비소 모두 ±0.5 이내로 우수하게 나타났다(Table 7).

Table 5. LOD, LOQ and linearity of heavy metals

Item	Element	Cd (µg/kg)	Pb (µg/kg)	Total As (µg/kg)	As (III) (µg/kg)	As (V) (µg/kg)
LOD		0.18	0.13	0.17	0.55	0.71
LOQ		0.59	0.42	0.55	1.74	2.25
R ²		0.9999	0.9998	0.9999	0.9997	0.9995

Table 6. Recovery and coefficient of variation by CRMs

Reference Materials	Element	Certified value (mg/kg)	Measured value (mg/kg)	Recovery (%)	C.V. (%)
KRIS ^a 108-01-006 (Wheat flour)	Cd	0.352	0.338	96.3	1.58
	Pb	0.289	0.277	95.8	2.64
KRIS 108-05-005 (Tomato paste)	Cd	0.297	0.288	97.7	1.69
	Pb	0.213	0.209	98.2	2.04
NIST ^b 1568b (Rice flour)	Total As	0.285	0.274	96.1	1.68
	Inorganic As	0.092	0.087	97.6	2.37
NMIJ ^c 7503-a (Rice flour)	Total As	0.098	0.096	98.0	2.96
	As(III)	0.071	0.068	94.8	3.85
	As(V)	0.013	0.015	115.4	4.74

^a) Korea Research Institute of Standard and Science

^b) National Institute of Standards and Technology

^c) National Metrology Institute of Japan

Table 7. The Results of FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Scheme)

Test Number (mm-yy)	Matrix	Element	Certified value (µg/kg)	Measured value (µg/kg)	z-score
07289 (July-August 2017)	Powdered Brown Rice	Cd	25.0	25.0	-0.2
		Pb	33.7	32.4	-0.2
		Total As	318	299.1	-0.3
		Inorganic As	236	209.3	-0.5
07314 (July-August 2018)	Powdered Brown Rice	Cd	34.0	32.9	-0.1
		Pb	45.6	44.6	-0.1
		Total As	240	246.3	0.1
		Inorganic As	189	179.2	-0.2

농산물의 카드뮴, 납, 총비소 함량

본 연구의 대상 농산물인 쌀 등 25개 품목 1,059건에 대한 카드뮴, 납, 총비소의 평균함량은 Table 8에 나타내었다. 25

개 품목에 대한 카드뮴 평균 함량은 0.003-0.244 mg/kg, 납 평균 함량은 N.D.-0.040 mg/kg이었다. 쌀 단일품목에 대한 총비소 평균 함량은 0.120±0.054 mg/kg으로 나타났는데, 쌀

Table 8. The Average contents of cadmium, lead and Inorganic arsenic in agricultural products

Sample	N ^{a)}	Content (mg/kg)		
		Cd	Pb	Inorganic As
Rice	365	0.050±0.119 ^{b)} (N.D.-0.958) ^{c)}	0.003±0.015 (N.D.-0.203)	0.082±0.035 (N.D.-0.211) 0.120±0.054 ^{d)} (N.D.-0.352)
Pepper	343	0.028±0.026 (N.D.-0.186)	0.002±0.007 (N.D.-0.052)	
Korean Cabbage	56	0.025±0.040 (0.004-0.248)	0.003±0.014 (N.D.-0.074)	
Potato	42	0.058±0.090 (N.D.-0.480)	0.011±0.019 (N.D.-0.074)	
Maize	39	0.016±0.011 (N.D.-0.040)	0.008±0.015 (N.D.-0.065)	
Wild Berry	34	0.024±0.015 (0.008-0.060)	0.001±0.002 (N.D.-0.012)	
Garlic	28	0.071±0.063 (0.014-0.266)	0.001±0.004 (N.D.-0.020)	
Soybean	19	0.050±0.052 (0.008-0.226)	0.010±0.018 (N.D.-0.071)	
Chwinamul	16	0.103±0.093 (N.D.-0.345)	0.001±0.004 (N.D.-0.013)	
Peach	15	0.007±0.009 (0.009-0.035)	0.018±0.038 (N.D.-0.148)	
Onion	13	0.026±0.017 (N.D.-0.049)	0.011±0.022 (N.D.-0.064)	
Welsh onion	12	0.145±0.133 (0.011-0.385)	N.D.	
Bracken	9	0.109±0.070 (0.036-0.204)	0.008±0.025 (N.D.-0.076)	
Apple	9	0.014±0.022 (N.D.-0.053)	0.013±0.016 (N.D.-0.042)	
Radish	8	0.017±0.012 (0.005-0.040)	0.001±0.003 (N.D.-0.007)	
Sweet potato	7	0.009±0.009 (N.D.-0.029)	0.034±0.058 (N.D.-0.161)	
Jujube	7	0.008±0.001 (0.006-0.008)	N.D.	
Sesame	7	0.124±0.136 (0.018-0.420)	0.040±0.085 (N.D.-0.227)	
Japanese apricot	6	0.004±0.007 (N.D.-0.017)	0.028±0.012 (0.021-0.052)	
Ballon flower	5	0.244±0.164 (0.013-0.439)	0.039±0.056 (N.D.-0.123)	
Cabbage	5	0.011±0.011 (0.004-0.030)	N.D.	
Perilla leaves	4	0.003±0.003 (N.D.-0.006)	0.034±0.016 (0.016-0.055)	
Squash	4	0.032±0.018 (0.008-0.048)	0.032±0.065 (N.D.-0.129)	
Peanut	3	0.037±0.027 (0.017-0.068)	0.011±0.010 (0.004-0.022)	
Chinese chives	3	0.026±0.012 (0.012-0.033)	0.012±0.021 (N.D.-0.037)	

^{a)} Number of samples, ^{b)} Mean value±SD (standard of deviation), ^{c)} Concentration range (minimum-maximum),

^{d)} Total arsenic mean value

에 대해서는 총비소의 평균 함량이 카드뮴과 납에 비해 상대적으로 높은 오염도를 보였다. 품목별로는 도라지 0.244 ± 0.164 mg/kg, 대파 0.145 ± 0.133 mg/kg, 참깨 0.124 ± 0.136 mg/kg, 고사리 0.109 ± 0.070 mg/kg, 취나물 0.103 ± 0.093 mg/kg, 마늘 0.071 ± 0.063 mg/kg의 순으로 카드뮴의 평균 함량이 높았고, 납의 경우에는 참깨 0.040 ± 0.085 mg/kg, 도라지 0.039 ± 0.056 mg/kg, 고구마 0.034 ± 0.058 mg/kg, 들깨잎 0.034 ± 0.016 mg/kg, 호박 0.032 ± 0.065 mg/kg, 매실 0.028 ± 0.012 mg/kg의 수준으로 높게 나타났다. 식품 원재료(대분류, 소분류) 분류와 수분 함유량의 차이에 따른 중금속 함량의 개연성을 찾아보기는 어려웠는데, 이는 토양의 중금속 함량에 따라 농산물로 전이되어 축적되는 특성에 기인하는 것으로 판단된다[18]. 쌀의 총비소 평균 함량은 0.120 ± 0.054 mg/kg으로 카드뮴이나 납에 비해 높은 오염도를 보였는데, 이는 벼의 재배 특성상 오랜기간 담수상태가 지속되다 보니 물에 잘 녹는 비소의 특성에서 기인한 것으로 판단된다[18, 19]. [16]의 국내 유통 농산물에 대하여 카드뮴 및 납의 함량 수준과 비교해 보았을 때 대체적으로 유사하거나 다소 높은 농도 수준임을 확인하였고, 쌀에 대한 총비소 함량은 과일 및 채소류 등 다소비 농산물에 대한 카드뮴과 납의 함량 보다는 높은 오염도를 보였다[20-23].

쌀의 무기비소 함량

쌀의 무기비소 함량은 HPLC-ICP-MS를 이용하여 분석하였으며, 평균 0.082 ± 0.035 mg/kg [As(III) 0.078 ± 0.031 mg/kg, As(V) 0.013 ± 0.009 mg/kg], 중간값은 0.076 mg/kg, 극대값은 0.144 mg/kg, 최대값은 0.211 mg/kg, 최소값은 불검출(N.D.)로 확인되었다. 식품의약품안전처 '식품의 기준 및 규격(2018)'의 중금속 허용기준을 초과한 시료는 없었다. [24]는 다양한 문헌에서 소개되고 있는 쌀 중 무기비소 평균 함량인 $0.06-0.08$ mg/kg과 비교해 보았을 때 대체적으로 유사한 수준임을 확인하였다[14, 25].

농산물 섭취에 따른 위험평가

본 연구에서 식품섭취로 인한 카드뮴, 납, 무기비소의 위험평가는 JECFA, ASDTR 등에서 보고된 독성자료를 근거로 위험평가를 진행하였다. 카드뮴은 국제암연구소(IARC)에서 Group 1 (인체 발암유발 물질)로 분류하여 관리하고 있으며, 2000년에 잠정주간섭취허용량인 PTWI를 $7 \mu\text{g}/\text{kg b.w.}$ 으로 설정하였으나(WHO, 2000), 2010년 JECFA 제73차 회의에서 카드뮴은 납이나 비소와는 달리 생물학적 반감기가 길어 1주일간의 섭취량 보다는 1개월의 섭취 수준으로 고려하는 것이 합당하다고 판단되어 PTMI를 $25 \mu\text{g}/\text{kg b.w./month}$ 로 설정하였다(JECFA, 2010). 납은 2010년에 JECFA에서 처음으로 평가가 이루어졌는데, 납은 상대적으로 취약한 영유아집단에서 신경독소로 작용하여 병을 유발시키는 중금속으로 잠정주간섭취허용량인 PTWI를 $25 \mu\text{g}/\text{kg b.w./week}$ 로 설정하였으나(WHO, 2010), 2010년 JECFA 제73차 회의에서 재

평가 결과 기존의 PTWI는 건강에 대한 안전을 보장받을 수 있는 수준이 되지 못한다는 이유로 철회되었고(JECFA, 2010), 국제암연구소(IARC)에서는 Group 2B (인체 발암가능 물질)로 설정하였다(IARC, 2010). 비소는 인체에 발암증거가 충분하고 다양한 역학조사를 통해 비소에 오염된 식수를 장기간 섭취하면 피부암이 유발되며 폐암, 방광암, 신장암 등이 발생했다는 연구결과에 따라 식수 중 무기비소는 Group 1의 발암물질로 규정하였다(IARC, 2004). 무기비소의 잠정주간섭취허용량은 $15 \mu\text{g}/\text{kg b.w./week}$ 로 1988년에 비소 독성 영향평가를 통해 설정하였으나(JECFA, 2010), 2010년 JECFA에서는 무기비소의 다양한 역학조사를 통해 산출된 무기비소의 BMDL_{0.5} (Benchmark dose lower confidence limit, 폐암 발생가능성 0.5% 증가)가 $3.0 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ 이고 기존 PTWI $15 \mu\text{g}/\text{kg b.w./week}$ 가 BMDL_{0.5} 범위에 존재하기 때문에 기존 PTWI는 더 이상 적절하지 않다고 판단하여 철회하였고, 현재까지 JECFA에서도 무기비소의 새로운 PTWI값을 제시하지 않고 있다(JECFA, 2010).

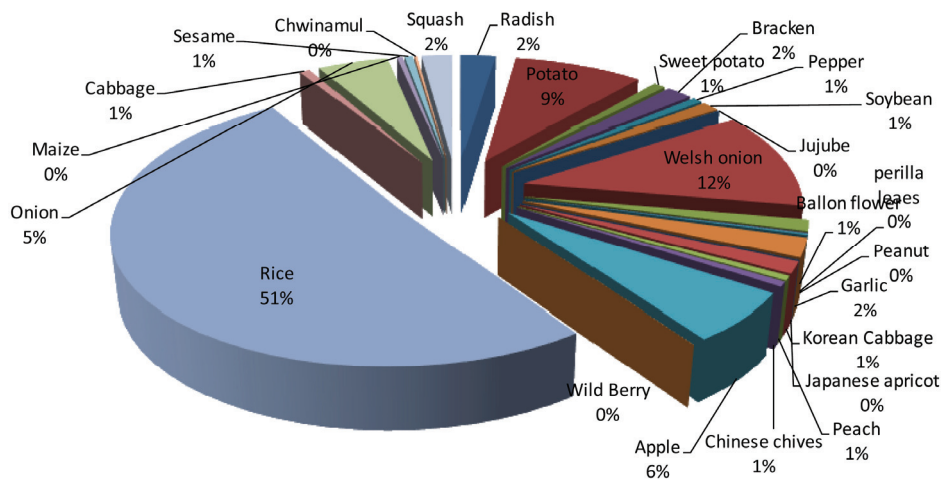
노출량 평가는 국민건강영양조사 자료(2016)를 근거로 우리나라 국민들이 일상적인 수준에서 식품을 섭취할 경우 카드뮴, 납, 무기비소에 노출되는 수준을 확인하였다. 일일 식이섭취량은 쌀이 $143.09 \text{ g}/\text{day}$ 로 가장 높았고, 사과 $59.64 \text{ g}/\text{day}$, 양파 $26.18 \text{ g}/\text{day}$, 감자 $21.56 \text{ g}/\text{day}$, 무 $19.73 \text{ g}/\text{day}$ 의 순으로 많이 섭취하고 있는 것으로 나타났다(Table 9). 카드뮴의 노출량은 쌀 $7.15 \times 10^0 \mu\text{g}/\text{day}$ ($1.19 \times 10^1 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 14.37% of PTMI), 대파 $1.66 \times 10^0 \mu\text{g}/\text{day}$ ($2.77 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 3.34% of PTMI), 감자 $1.25 \times 10^0 \mu\text{g}/\text{day}$ ($2.08 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 2.51% of PTMI), 사과 $8.35 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($1.39 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 1.67% of PTMI), 양파 $6.81 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($1.13 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 1.37% of PTMI)의 순으로 나타났는데, 이는 쌀, 감자, 사과 등 식이섭취량이 높은 품목에 대해 카드뮴 노출량 또한 높은 비율을 보이는 것으로 확인되었다(Table 9). 납의 노출량은 카드뮴과는 달리 사과가 $7.75 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($1.29 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 2.05% of PTWI)로 가장 높았고, 고구마 $4.49 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($7.49 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 1.19% of PTWI), 쌀 $4.29 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($7.15 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 1.14% of PTWI), 호박 $3.01 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($5.01 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 0.79% of PTWI), 양파 $2.88 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{day}$ ($4.80 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$; 0.76% of PTWI)의 순으로 높았는데(Table 9), 노출량 평가에서 사과의 납 오염도는 $0.013 \pm 0.016 \text{ mg}/\text{kg}$ 이라는 낮은 수준에도 불구하고 높은 식이섭취량으로 인해 상대적으로 높은 노출량을 보이는 것으로 판단된다. 쌀에 대한 무기비소 노출은 $1.17 \times 10^1 \mu\text{g}/\text{day}$ ($1.96 \times 10^1 \mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$)로 나타나 PTWI 대비 15.16%의 노출량을 보였다. 본 연구 대상 농산물 25품목에 대한 카드뮴의 전체 노출 기여율은 쌀이 51%로 가장 높았고, 대파 12%, 감자 9%, 사과 6%, 양파

Table 9. Estimated exposure for Cadmium, Lead, and Inorganic arsenic in the Korean overall population

Sample	Food Intake (g/day)	Exposure ($\mu\text{g}/\text{day}$)			% PTMI (Cd)	% PTWI (Pb)	% PTWI (Inorganic As)
		Cd	Pb	Inorganic As			
Rice	143.09	7.15×10^0	4.29×10^{-1}	1.17×10^1	14.37	1.14	15.16
Pepper	3.60	1.01×10^{-1}	7.20×10^{-3}		0.20	0.02	
Korean Cabbage	8.09	2.02×10^{-1}	2.43×10^{-2}		0.41	0.06	
Potato	21.56	1.25×10^0	2.37×10^{-1}		2.51	0.63	
Maize	3.60	5.76×10^{-2}	2.88×10^{-2}		0.12	0.08	
Wild Berry	0.07	1.68×10^{-3}	7.00×10^{-5}		0.00	0.00	
Garlic	4.57	3.24×10^{-1}	4.57×10^{-3}		0.65	0.01	
Soybean	3.49	1.75×10^{-1}	3.49×10^{-2}		0.35	0.09	
Chwinamul	0.27	2.78×10^{-2}	2.70×10^{-4}		0.06	0.00	
Peach	10.84	7.59×10^{-2}	1.95×10^{-1}		0.15	0.52	
Onion	26.18	6.81×10^{-1}	2.88×10^{-1}		1.37	0.76	
Welsh onion	11.46	1.66×10^0	-		3.34	-	
Bracken	2.30	2.51×10^{-1}	1.84×10^{-2}		0.50	0.05	
Apple	59.64	8.35×10^{-1}	7.75×10^{-1}		1.67	2.05	
Radish	19.73	3.35×10^{-1}	1.97×10^{-2}		0.67	0.05	
Sweet potato	13.21	1.19×10^{-1}	4.49×10^{-1}		0.24	1.19	
Jujube	0.47	3.76×10^{-3}	-		0.01	-	
Sesame	0.66	8.18×10^{-2}	2.64×10^{-2}		0.16	0.07	
Japanese apricot	0.13	5.20×10^{-4}	3.64×10^{-3}		0.00	0.01	
Ballon flower	0.79	1.93×10^{-1}	3.08×10^{-2}		0.39	0.08	
Cabbage	9.26	1.02×10^{-1}	-		0.20	-	
Perilla leaves	2.37	7.11×10^{-3}	8.06×10^{-2}		0.01	0.21	
Squash	9.40	3.01×10^{-1}	3.01×10^{-1}		0.60	0.79	
Peanut	0.74	2.74×10^{-2}	8.14×10^{-3}		0.05	0.02	
Chinese chives	3.14	8.16×10^{-2}	3.7×10^{-2}		0.16	0.10	

5%의 순으로 나타났으며(Fig. 1), 남은 사과가 26%로 가장 높았고, 고구마 11%, 쌀 11%, 호박 8%, 양파 7%의 순으로 높은 기여율을 보였다(Fig. 2). 25개 품목 농산물을 모두 일시에 섭취한다고 가정하였을 경우 카드름은 PTMI 대비

28.21%, 남은 PTWI 대비 7.94%, 무기비소는 쌀 단일품목에 한해 PTWI 대비 15.16%의 위해도를 보임으로써, 본 연구에서 진행하였던 중금속에 대한 인체 위해정도는 우려할 수준이 아닌 것으로 확인되었다.

**Fig. 1. Contribution ratio of dietary exposure to Cd by agricultural products intake.**

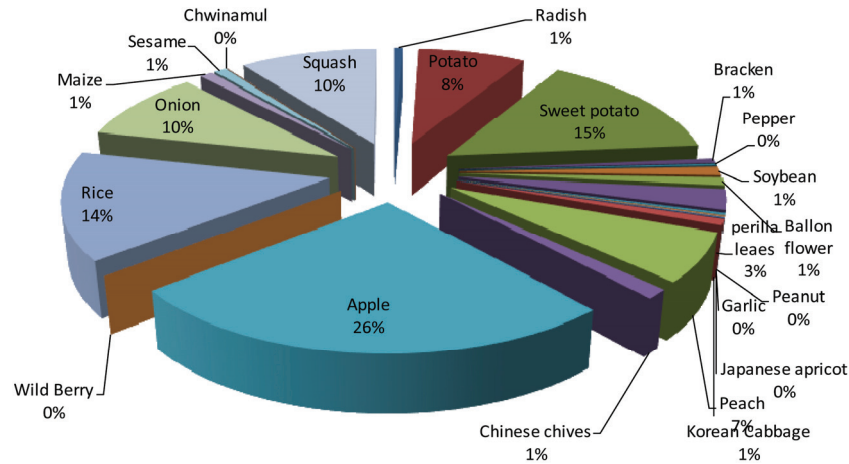


Fig. 2. Contribution ratio of dietary exposure to Pb by agricultural products intake.

요약

본 연구에서는 대구·경북지역 36개 폐광산 인근지역에서 생산되는 25개 농산물 1,059건에 대하여 카드뮴, 납, 비소 오염도 조사와 더불어 위험평가를 실시하였다. 정량한계는 카드뮴 0.59 µg/kg, 납 0.42 µg/kg, 총비소 0.55 µg/kg, 무기비소 화학종에서는 arsenite [(As(III)) 1.74 µg/kg], arsenate [(As(V)) 2.25 µg/kg]이었으며, 직선성은 모두 0.9995 이상으로 나타났고, 무기비소의 함량은 arsenite (As(III))와 arsenate (As(V))의 합으로 하였다. 평균 회수율은 카드뮴 96.3-97.7%, 납 95.8-98.2%, 총비소 96.1-98.0%, arsenite 94.8%, arsenate 115.4% 이었고, C.V.% (Coefficient of Variation)는 모두 5% 미만으로 나타났다. 농산물의 중금속 평균 함량은 도라지 0.244±0.164 mg/kg, 대파 0.145±0.133 mg/kg, 참깨 0.124±0.136 mg/kg, 고사리 0.109±0.070 mg/kg, 취나물 0.103±0.093 mg/kg, 마늘 0.071±0.063 mg/kg의 순으로 카드뮴의 오염도가 높았고, 납은 참깨 0.040±0.085 mg/kg, 도라지 0.039±0.056 mg/kg, 고구마 0.034±0.058 mg/kg, 들깨잎 0.034±0.016 mg/kg, 호박 0.032±0.065 mg/kg, 매실 0.028±0.012 mg/kg의 순으로 높은 오염도를 보였다. 무기비소는 쌀에 한하여 조사되었는데 평균 0.082±0.035 mg/kg의 오염도를 보였다. 카드뮴의 경우 쌀 1.19×10⁻¹ µg/kg b.w./day (14.37% of PTMI), 대파 2.77×10⁻² µg/kg b.w./day (3.34% of PTMI), 감자 2.08×10⁻² µg/kg b.w./day (2.51% of PTMI), 사과 1.39×10⁻² µg/kg b.w./day (1.67% of PTMI), 양파 1.13×10⁻² µg/kg b.w./day (1.37% of PTMI)의 순이었고, 납의 경우 사과 1.29×10⁻² µg/kg b.w./day (2.05% of PTWI), 고구마 7.49×10⁻³ µg/kg b.w./day (1.19% of PTWI), 쌀 7.15×10⁻³ µg/kg b.w./day (1.14% of PTWI), 호박 5.01×10⁻³ µg/kg b.w./day (0.79% of PTWI), 양파 4.80×10⁻³ µg/kg b.w./day (0.76% of PTWI)의 순으로 납 노출량이 높았다. 본 연구의 조사대상 25개 품목 농산물을 모두 일시에 섭취한다고 가정하였을 경우, 카드뮴은 PTMI 대비 28.21%, 납은

PTWI 대비 7.94%, 무기비소는 쌀 단일품목에 한해 PTWI 대비 15.16%의 위해도를 보임으로써, 본 연구에서 진행하였던 중금속에 대한 인체 위해정도는 우려할 수준이 아닌 것으로 확인되었다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Jun KS, Lee CH, Won YS, Jeung JW, Park BS, Shin DG (1999) Heavy metal concentrations in soils and stream around the abandoned mine land. *Journal of the Environmental Science*, 8, 197-204.
2. Jung MC, Jung MY, Choi YW (2004) Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea. *Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 37, 21-33.
3. An JM, Hong KS, Kim SY, Kim DJ, Lee HJ, Shin HC (2017) Arsenic speciation and risk assessment of miscellaneous cereals by HPLC-ICP-MS. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36, 119-128.
4. Munoz O, Diaz OP, Leyton I, Nunez N, Devesa V, Suner MA, Velez D, Montoro R (2002) Vegetables collected in the cultivated Andean area of northern Chile: total and inorganic arsenic contents in raw vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 642-647.
5. Cho MJ, Choi H, Kim HJ, Youn HJ (2016) Monitoring and risk assessment of heavy metals in perennial root vegetables. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 35, 55-61.
6. Kim ST, Yang HY, Park JA, & Shim US (1999) Distribution of heavy metals and cyanide in tailings,

- soils, and stream sediments around Gubong disused mine. *Journal of Korea Soil Environment Society*, 4, 35-47.
7. Jung GB, Lee JS, Kim WI, Ryu JS, Yun SG (2008) Monitoring of seasonal water quality variations and environmental contamination in the Sambo mine creek, Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 27, 328-336.
 8. Kim SJ, Oh SJ, Kim SC, Lee SS (2018) Efficiency and longevity of in-situ stabilization methods in heavy metal contaminated arable soils. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37, 179-188.
 9. Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C (2018) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb, and Zn in soil using amendments-A review. *Waste Management*, 28, 215-225.
 10. Kim MK, Hong SC, Kim MH, Choi SK, Lee JS, So KH, Jung GB (2015) Assessment of human bioavailability quotient for the heavy metal in paddy soils below part of the closed metalliferous mine. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34, 161-167.
 11. Ettler V, Kibek B, Majer V, Knesl I, Mihaljevic M (2012) Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 68-75.
 12. Jung GB, Kwon SI, Hong SC, Kim MK, Chae MJ, Kim WI, Lee JS, Kang KK (2012) Contamination assessment of water quality and stream sediments affected by mine drainage in the Sambo mine creek. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 31, 122-128.
 13. Nearing MM, Koch I, Reimer KJ (2014) Complementary arsenic speciation methods: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 99, 150-162.
 14. An, JM, Park DH, Hwang H, Chang, SY, Kwon MJ, Kim IS, Kim IR, Lee H M, Lim HJ, Park JO, Lee GH (2018) Risk analysis of arsenic in rice using by HPLC-ICP-MS. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37, 291-301.
 15. Choi CW, Moon JH, Park HS, Ryeom TK, Lee KH, Lee HM (2009) A study on the establishment of Korean PTWI for cadmium based on the epidemiological data. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 24, 378-384.
 16. Kim JY, Choi NG, Yoo JH, Lee JH, Lee YG, Jo KK, Lee CH, Hong SM, Im GJ, Hong MK, Kim WI (2011) Monitoring and risk assessment of cadmium and lead in agricultural products. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30, 330-338.
 17. Patrick JG, Williams RM, John C (2015) FDA elemental analysis manual: section 4.7 Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion. pp. 14, U.S. FDA, Washington DC, USA, Available from: <http://www.fda.gov/downloads/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/UCM377005>.
 18. Kim MS, Koo N, Kim JG, Yang JE, Lee JS, Bak GI (2012) Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of *Brassica campestris ssp. Chinensis* Jusl. in heavy metal-contaminated soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 45, 961-967.
 19. Kang MW, Oh SJ, Kim SC, Lee SS (2019) Stabilization of arsenic in paddy soils using stabilizers. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38, 17-22.
 20. Lee JH, Seo JW, An ES, Kuk JH, Park JW, Bae MS, Park SW, Yoo MS (2011) Monitoring of heavy metals in fruits in Korea. *Korean Society of Food Science and Technology*, 43, 230-234.
 21. Yoo HY, Jung JJ, Choi EJ, Kang ST (2010) Heavy metal contents of vegetables from Korean markets. *Korean Society of Food Science and Technology*, 42, 502-507.
 22. Kim HY, Kim JI, Kim JC, Park JE, Lee KJ, Kim SI, Oh JH, Jang YM (2009) Survey of heavy metal contents of circulating agricultural products in Korea. *Korean Society of Food Science and Technology*, 41, 238-244.
 23. Kim MH, Kim JS, Sho YS, Chung SY, Lee JO (2004) Contents of toxic metals in fruits available on Korean markets. *Korean Society of Food Science and Technology*, 36, 523-526.
 24. Kim JY, Kim WI, Kunhikrishnan A, Kang DW, Kim DH, Lee YJ, Kim YJ, Kim CT (2013) Determination of arsenic species in rice grains using HPLC-ICP-MS. *Food Science and Biotechnology*, 22, 1509-1513.
 25. Choi JY, Khan N, Nho EY, Choi H, Park KS, Cho MJ, Youn HJ, Kim KS (2016) Speciation of arsenic in rice by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Letters*, 49, 1926-1937.