

유통식품에서 중금속 함량조사

최윤화* · 김연주 · 이경혜 · 강영일 · 이정학

서울특별시보건환경연구원

(접수 2010. 9. 3, 게재승인 2010. 9. 16)

Determination of heavy metal contents in meats

Yoon-Hwa Choi*, Yeon-Ju Kim, Kyung-Hye Lee, Young-Il Kang, Jung-Hark Lee

Seoul metropolitan government research institute of public health and environment

(Received 3 September 2010, accepted in revised from 16 September 2010)

Abstract

This study was conducted to determine the content of heavy metals in meats available on the Korean markets. Trace metals (Pb, As and Cd) were detected in 4 kinds, 172 samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The values of heavy metals in meats were as follows; In beef, mean (minimum~maximum) values of the heavy metals were Pb: 0.075 (0.020~0.190)mg/kg, As: 0.010 (0.001~0.050)mg/kg and Cd: 0.43(0.07~2.11) μ g/kg. In pork, mean (minimum~maximum) values of the heavy metals were Pb: 0.065 (0.012~0.171)mg/kg, As: 0.004 (ND~0.021)mg/kg and Cd: 0.43(0.08~1.09) μ g/kg. In chicken, mean (minimum~maximum) values of the heavy metals were Pb: 0.060(0.016~0.211)mg/kg, As: 0.008 (ND~0.042)mg/kg and Cd: 0.42 (0.02~3.80) μ g/kg. In duck, mean (minimum~maximum) values of the heavy metals were Pb: 0.070 (0.011~0.157)mg/kg, As: 0.005 (0.001~0.011)mg/kg and Cd: 0.87 (0.15~3.75) μ g/kg. This results will be used as a basic data for the future legislation on the regulation and control of heavy metal in meats.

Key words : Heavy metal, ICP-MS, Meats

서론

금속원소는 미량으로 인체에 반드시 필요한 철분, 아연, 구리, 코발트와 극히 미량일지라도 독성이 강해 인체에 나쁜 영향을 미치는 것으로 납, 비소, 카드뮴으로 크게 분류할 수 있다. 특히 납, 비소, 카드뮴은 생물체 본래의 구성성분이 아니고 동물의 생육과정이나 식품의 제조 가공 중에 외부에서 오염되어 들어가는 환경 오염성 중금속이다(윤, 2007). 중금속은 토양 뿐 아니라 체내에서도 분해되기 어렵고 배출이 쉽지 않아 생물체에 축적되면 먹이 연쇄를 따라 농축되므로 먹이사슬의 최종소비자인 사람에게 식품의 중금속 오염은

심각한 문제다(Massaró, 1990; Rhee, 1995; 전 등, 2001). 특히 납, 카드뮴은 식품 중에서 공통적으로 볼 수 있는 독성물질로 생체조직과 강한 결합을 하여 생체 내에 축적되어 천천히 제거되는 유해물질이다. 납, 비소, 카드뮴에 대한 대표적인 인명피해는 일본에서 카드뮴으로 인한 이타이이타이병이 있으며 영국에서는 맥주, 일본에서는 분유에 오염된 비소로 인해 많은 사망자가 발생했다(윤, 2007; 정 등, 1999).

국민소득 증대에 따른 식생활 수준의 향상으로 축산물의 소비량이 증가하였고 축산물의 소비형태가 양 위주의 소비패턴에서 고품질의 위생적인 축산물을 선호하는 경향으로 이행되어 축산물의 위생 및 안전성 확보 문제에 대한 소비자의 관심이 날로 증대되고 있는 바 축산식품의 안전성 확보를 위해 축산물의 위생적인

*Corresponding author: Yoon-Hwa Choi, Tel. +82-2-570-3446, Fax. +82-2-570-3043, E-mail. cyw1215@seoul.go.kr

처리와 철저한 검사 등 위생관리 강화가 더욱 요구되고 있다.

이 연구는 서울시내에서 유통되는 식육 중 중금속(납, 비소, 카드뮴)에 대한 함량을 조사하여 중금속 오염실태를 파악하고 축산물의 안전성 확보를 위한 기초 자료로 활용하고자 수행되었다.

재료 및 방법

시료

실험 재료는 2009년 7월부터 12월까지 유통 중인 식육(소, 돼지, 닭 및 오리고기)을 대상으로 서울시내 대형 마트에서 소고기 60건, 돼지고기 47건, 닭고기 44건, 오리고기 21건 등 총 172건의 검체를 수거하여 사용하였다. 각각의 시료는 균질분쇄기(SFM-1500NM, 신일, Korea)로 갈아 균질화하고 냉동보관하면서 사용하였다.

시약 및 기기

분해용 시약으로는 반도체급의 질산(Dongwoo Fine-Chem, Iksan, Korea)를 사용하였고, 분해장치는 Microwave (START D, Milestone, USA)를 이용하였다. ICP-MS (DRC-e, PerkinElmer, USA) 분석을 위한 표준액은 10mg/kg (Multi-Element Calibration Standard 3, PerkinElmer, USA)를 5% 질산에 희석하여 사용하였다.

시료의 전처리 및 ICP-MS를 이용한 납, 카드뮴, 비소 분석

균질화한 시료 0.5g을 teflon vessel에 넣은 다음 질산 7ml, 초순수 3ml를 넣어 microwave digestion sys-

tem으로 1,000W power에서 15분 동안 170°C까지 상승시킨 후 25분 동안 온도를 유지하여 분해하고 방냉한 후 탈기하였다. 이를 초순수로 총 용량 50ml가 되도록 희석하여 ICP-MS로 측정하였으며 기기 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

정량 및 검출한계

검량선은 납, 비소, 카드뮴 혼합 표준액 10mg/kg을 5% 질산에 희석하여 0.1, 1, 5, 10 μ g/kg로 조제한 뒤, ICP-MS로 측정하여 검량선을 작성한 결과 납, 비소, 카드뮴 모두 0.9999 이상의 정의 상관관계(r^2)를 보였다. International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) Q2B Methodology guideline (ICH, 1996)에 따라 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 구한 결과 납, 비소 및 카드뮴의 검출한계는 0.063, 0.047 및 0.002 μ g/kg이고, 정량한계는 0.191, 0.144 및 0.006 μ g/kg이었다. 이러한 결과는 김 등(2007)과 김 등(2009)의 결과에서보다 비소와 납이 다소 낮은 감도를 나타냈으나, Nriagu 등(2009)의 결과보다는 높았다(Table 2).

정확도 및 정밀도

회수율에 따른 정확도 및 정밀도를 살펴본 결과는 Table 3과 같다. 정확도를 확인하기 위하여 시료에 농도가 2, 4 및 10 μ g/kg이 되도록 표준용액을 첨가하여 측정된 결과 회수율은 평균 86.4~117.9%이었다. 또 정밀도를 위한 변동계수(Coefficient of variation, %)는 1.2~5.2%이었다. 이는 분석법 validation에 관한 Codex 권장범위가 1~10 μ g/kg에서 회수율이 60~120%, 변동계수는 20~30%이므로 적합함을 알 수 있었다.

Table 1. The conditions of ICP-MS

Parameter	Value
RF power	1,350 Watts
Lens voltage	6.5 V
Nebulizer gas flow (Ar)	0.94 L/min
Plasma gas flow (Ar)	18 L/min
Auxiliary gas flow (Ar)	1.5 L/min
Dwelling time	100 ms
Scanning mode	Peak Hopping
Number of replicates	3
Detector	Dual
Analytical elements	As (75), Cd (111), Pb (208)

Table 2. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of heavy metals

Analyte	LOD (μ g/kg)	LOQ (μ g/kg)
As	0.047	0.144
Cd	0.002	0.006
Pb	0.063	0.191

LOD=3.3(σ /S), LOQ=10(σ /S)
 σ : standard deviation of the response
 S: slope of the calibration curve

Table 3. Recovery of the heavy metals (Standards addition method)

Samples	Analyte	Recovery rate (% , mean \pm SD, n=3)				Coefficient of variation (%)			
		2 (ng/g)	4 (ng/g)	10 (ng/g)	Mean	2 (ng/g)	4 (ng/g)	10 (ng/g)	Mean
Beef	As	88.3 \pm 3.8	86.0 \pm 0.6	84.8 \pm 0.2	86.4 \pm 1.9	4.3	0.8	0.3	1.8
	Cd	93.1 \pm 1.4	90.3 \pm 1.6	88.4 \pm 0.3	90.6 \pm 0.7	1.5	1.8	0.4	1.2
	Pb	117.1 \pm 1.7	118.0 \pm 0.9	113.8 \pm 2.5	116.3 \pm 0.8	1.4	0.7	2.2	1.4
Pork	As	90.7 \pm 1.8	85.1 \pm 0.1	85.6 \pm 1.3	87.1 \pm 0.9	2.0	0.1	1.5	1.2
	Cd	91.5 \pm 2.1	87.5 \pm 1.0	85.8 \pm 0.1	88.3 \pm 1.0	2.3	1.1	0.2	1.2
	Pb	112.3 \pm 5.2	109.6 \pm 2.3	108.6 \pm 1.4	110.2 \pm 2.0	4.6	2.1	1.3	2.7
Chicken	As	94.3 \pm 5.1	87.8 \pm 2.9	86.4 \pm 1.8	89.5 \pm 1.7	5.4	3.3	2.0	3.6
	Cd	97.5 \pm 3.3	90.7 \pm 1.1	88.6 \pm 0.7	92.3 \pm 1.4	3.4	1.3	0.7	1.8
	Pb	115.8 \pm 4.1	113.3 \pm 10.4	113.4 \pm 3.2	114.2 \pm 4.0	3.5	9.2	2.8	5.2
Duck	As	94.7 \pm 2.0	89.2 \pm 1.9	87.3 \pm 1.0	90.4 \pm 0.5	2.1	2.1	1.2	1.8
	Cd	95.7 \pm 1.4	90.4 \pm 1.7	88.2 \pm 1.0	91.4 \pm 0.4	1.4	1.9	1.1	1.5
	Pb	118.4 \pm 3.8	118.9 \pm 1.7	116.3 \pm 2.1	117.9 \pm 1.1	3.2	1.4	1.8	2.1

Table 4. Contents of As, Cd and Pb in meats

Meats	No.	As (mg/kg)	Cd (μ g/kg)	Pb (mg/kg)
Beef	60	0.001-0.050 (0.010)	0.070-2.110 (0.430)	0.020-0.190 (0.075)
Pork	47	ND-0.021 (0.004)	0.080-1.090 (0.430)	0.012-0.171 (0.065)
Chicken	44	ND-0.042 (0.008)	0.020-3.800 (0.420)	0.016-0.211 (0.060)
Duck	21	0.001-0.011 (0.005)	0.150-3.750 (0.870)	0.011-0.157 (0.070)
Total	172	ND-0.050 (0.007)	0.020-3.800 (0.480)	0.011-0.211 (0.068)

유통 식품에서의 중금속 함량

서울시내 유통 중인 식육 중 닭, 비소, 카드뮴 함량을 측정 한 결과는 Table 4와 같다. 이번 실험에서 조사된 닭의 잔류함량은 0.011~0.211mg/kg으로 소, 돼지, 닭 및 오리고기 모두 비슷한 수준이었다. 김 등(2003)은 우리나라 육류 중 닭의 함량은 0.49mg/kg, 오 등(2000)은 소에서 0.2828mg/kg, 돼지는 0.0917mg/kg 그리고 닭은 0.1532mg/kg 검출되었다고 보고하였는데 이번 실험의 결과보다는 높은 수준이었다.

닭은 식품 중에 함유되어 있는 중금속 가운데서도 독성이 강한 것 중의 하나로 미량이라도 장기간에 걸쳐 섭취하면 체내에서 강한 독성작용을 나타내고 급성 중독보다는 만성중독으로 일어나는데(권, 1980) 중독 증상으로는 헤모글로빈 합성 저해 및 혈구 수명 단축으로 인한 빈혈, 식욕부진, 소화불량, 뇌신경 장애 등이 알려져 있으며 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer, IRAC)에서 사람에게 대해 발암성이 의심되는 물질인 Group 2B로 분류되어 있다.

이번 실험에서 조사된 카드뮴의 잔류함량은 0.02~3.80 μ g/kg이었다. 이러한 결과는 소고기에서 0.07mg/kg, 돼지고기에서 0.09mg/kg로 보고한 정 등(1999)과 쇠고기 0.01mg/kg, 돼지고기 0.02mg/kg로 발

표한 김 등(2003)의 결과보다 낮은 수치였다. 카드뮴은 중금속 중에서도 오염지역의 오염정도를 판단하는 기준적인 원소로 아연, 구리, 납의 제련 시 생기는 폐수와 농작물의 재배 시 사용하는 비료에서 오염되는 것으로 알려져 있으며, 특히 인산비료에 상당량의 카드뮴이 함유되어 있다(김 등, 2009). 카드뮴이 심각하게 오염된 지역에서는 고혈압 등 순환기 계통의 환자들이 많고 사망과 빈혈이 초래된다는 것이 지적된 바 있는데 이는 카드뮴이 2가 이온인 구리, 아연, 철의 흡수를 방해하기 때문인 것으로 추정되고 있다. 장기간 노출 시 빈혈, 골 소실 및 결절 등의 증상이 나타나는데(김 등, 2004, 김 등, 2010.) 주로 40세 이상의 여성에서 요통, 골절, 골다공증 등을 유발시킨다(WHO, 1992). 카드뮴은 국제암연구기관에서 사람에게 대해 발암성이 있는 물질로 Group 1에 분류되어 있다.

비소의 잔류함량은 불검출~0.050mg/kg으로 김 등(2007)의 보고와 비슷하였다. 비소의 경우 아직까지 생체 내에서의 생리작용에 대해서 구체적으로 밝혀진 바가 없고, 과량 축적 시에만 신체독성을 나타내는 것으로 알려져 있다(김 등, 2009). 비소 화합물 중 무기비소는 축적독성을 나타내는데 일반적으로 식품 중에 함유된 비소 함량은 낮으며 또 대부분이 유기비소 형태인

것으로 알려져 있다(WHO, 1989). 비소는 의약품, 안료, 방부제, 농약 등에 사용되어온 금속으로 비소 단독으로는 독성이 크지 않지만 아비산, 염화비소, 비산 칼슘 등과 같이 비소화합물이 되었을 때 독성이 매우 크며 중독증상은 식도가 수축되어 침을 삼키지 못하며 섭취했을 때 만성 또는 급성독성을 나타내는데, 심한 복통과 구토 및 설사 등의 소화기 장애와 피부 기저세포암종 및 편평세포암종과 같은 피부암을 일으킨다(윤, 2007).

EU와 Codex에서는 소, 돼지, 양 및 가금류고기의 납과 카드뮴의 기준을 0.1과 0.05mg/kg 이하로, 미국에서는 돼지와 가금류고기에서 비소의 기준을 0.5mg/kg 이하로 규정하고 있다. 우리나라는 통조림에 대해서만 납을 0.3mg/kg 이하로 규제하고 있었는데, 식육 중 중금속에 대한 잔류허용기준이 2010년 6월 30일 신설되어 가금류, 소, 및 돼지고기에 대해 납은 0.1mg/kg 이하, 소 및 돼지고기에서 카드뮴을 0.05mg/kg 이하로 규정하고 2011년 1월 1일부터 시행한다. 연구 결과, 카드뮴과 비소는 기준 이내의 수준으로 검출되었지만 납은 소, 돼지 및 오리고기 각 1건, 닭고기 2건에서 기준치를 초과하였다. 이번 실험에 사용된 시료는 대형마트에서 구입한 것으로, 시료 수는 통계적으로 유의한 최소 표본수인 30건 이상을 목표로 하였으나 오리고기의 경우 제품이 다양하지 않아 그 수에 미치지 못하였다. 표본수가 적음에도 불구하고 기준을 초과하는 시료가 있으므로 지속적인 검사가 필요하다 하겠다.

결 론

축산식품 중의 유해중금속에 대한 오염수준을 파악하여 식품의 안전성을 위한 기초자료를 제공하고자 서울시 관내에서 유통되는 소, 돼지, 닭 및 오리고기에 대해 납, 비소, 카드뮴 등 3종의 유해중금속 함량을 ICP-MS로 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

소고기에서 Pb (mg/kg)은 0.020~0.190으로 평균 0.075, As (mg/kg)는 0.001~0.050으로 평균 0.010, Cd ($\mu\text{g/kg}$)은 0.070~2.110로 평균 0.430이었다.

돼지고기에서 Pb (mg/kg)은 0.012~0.171으로 평균 0.065, As (mg/kg)는 불검출~0.021으로 평균 0.004, Cd ($\mu\text{g/kg}$)은 0.080~1.090로 평균 0.430이었다.

닭고기에서 Pb (mg/kg)은 0.016~0.211으로 평균 0.060, As (mg/kg)는 불검출~0.042으로 평균 0.008,

Cd ($\mu\text{g/kg}$)은 0.020~3.800로 평균 0.420이었다.

오리고기에서 Pb (mg/kg)은 0.011~0.157으로 평균 0.070, As (mg/kg)는 0.001~0.011으로 평균 0.005, Cd ($\mu\text{g/kg}$)은 0.150~3.750로 평균 0.870이었다.

참 고 문 헌

- 권병만. 1980. 우리나라 식품오염의 현황과 방지대책에 관한 연구. 중앙대학교 사회개발대학원 석사학위논문.
- 김미혜, 김정수, 소유섭, 정소영, 이종욱. 2003. 여러 가지 식품 중 중금속 함량에 관한 연구. 한국식품과학회지 35(4): 561-567.
- 김미혜, 김정수, 소유섭, 정소영, 이종욱. 2004. 국내유통 과일류 중 유해중금속 함량. 한국식품과학회지 36(4): 523-526.
- 김성단, 정선옥, 김복순, 윤은선, 장민수, 박영애, 이용철, 채영주, 김민영. 2010. 유통 환(丸)제품의 중금속 함량 및 위해성 평가. 한국식품영양과학회지 39(7): 1038-1048.
- 김소희, 고용석, 이광수, 안경아, 장진욱, 김성철, 김현아, 이윤경, 임성임, 이선애, 김대병. 2007. 유통식품 중 중금속 모니터링. 식품의약품안전청연구보고서 11.
- 김희연, 김재인, 김진철, 박지은, 이경진, 김성일, 오재호, 장영미. 2009. 국내 유통 중인 농산물의 중금속 함량 모니터링. 한국식품과학회지 41(3): 238-244.
- 오은희, 김상욱, 이태욱, 박관재, 서영동, 이재일, 황인영. 2000. 전남지방에서 생산·유통되는 식육의 중금속 함량에 관한 조사연구. 한국가축위생학회지 23(2): 194.
- 윤기선. 2007. 식품의 중금속 오염 현황과 관리방안. 식품기술 20(4): 37-49.
- 전옥경, 김연천, 한선희. 2001. 시중 유통 가공식품 중의 중금속 함량에 관한 연구. 한국식품위생안전성학회지 16(4): 308-314.
- 정지현, 황래홍, 윤은선, 김현정, 한인규. 1999. 축산식품중의 중금속 함량에 관한 조사연구. 한국가축위생학회지 22(1): 1-7.
- ICH. 1996. Topic Q2B. Validation of analytical procedure methodology in International Conference on Harmonization.
- Massaro EJ. 1990. Handbook of human toxicology. Boca Raton Press. New York: 149-188.
- Nriagu J, Boughanen M, Linder A, Howe A, Grant C, Rattray R, Vutchkov M, Lalor G. 2009. Levels of As, Cd, Pb, Cu, Se and Zn in bovine kidneys and livers in Jamaica. Ecotoxicol Environ Saf 72(2): 564-571.
- Rhee JS. 1995. A study on the content of heavy metal in domestic or foreign oriental medicine by means of quantitative analytical method. M. S. Thesis, Dept. of Oriental Medicine, Kyung Hee University, Seoul, Korea.
- WHO. 1989. Environmental Health Criteria 18-Arsenic. World Health Organization. Geneva. Switzerland: 43-50.
- WHO. 1992. Cadmium (Environmental Health Criteria 134). World Health Organization. Geneva. Switzerland: 131-195.