

다소비 해조류 섭취에 의한 유해중금속의 식이노출평가

강은혜 · 홍도희 · 박지인 · 이가정 · 조미라 · 유홍식 · 하광수¹ · 손광태 · 윤민철^{1*}

국립수산과학원 식품위생기공과, ¹국립수산과학원 남동해수산연구소

Assessment of Dietary Exposure to Toxic Heavy Metals from Edible Seaweeds in Korea

Eun Hye Kang, Do Hee Hong, Ji-In Park, Ka Jeong Lee, Mi Ra Jo, Hongsik Yu, Kwang Soo Ha¹, Kwang Tae Son and Minchul Yoon^{1*}

Food Safety and Processing Research Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Republic of Korea

¹Southeast Sea Fisheries Research Institute, National Institute of Fisheries Science, Tongyeong 53085, Republic of Korea

In the present study, exposure to heavy metals by consumption of edible seaweeds (green laver, laver, hijiki, sea tangle, and sea mustard) was assessed based on their concentrations of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), and mercury (Hg). The mean of heavy metal concentrations were 0.006–0.023 mg/kg for Pb, 0.037–0.156 mg/kg for Cd, 1.117–15.928 mg/kg for As, and 0.008–0.021 mg/kg for Hg. In multivariate analysis, the correlations were high between Pb levels in sea mustard, Cd levels in laver, and As and Hg level in Hijiki. However, the estimated daily intake and target hazard quotient (THQ) of the heavy metals in edible seaweeds were below their approved limits suggesting no health risks associated with seaweed consumption by Koreans.

Keywords: Edible seaweeds, Heavy metal, Estimate daily intake, Target hazard quotient, Health risk

서 론

해조류는 식품으로서 식이섬유, 다당류, 아미노산, 미네랄, 그리고 비타민의 주요 공급원인 뿐만 아니라 화장품, 식품첨가물, 약제 생산에 사용되는 유용 다당류(한천, 카라기난, 후코이단 등)의 주요 원료로 사용된다(FAO, 2018). 식량농업기구(Food and Agriculture Organization, FAO)에 따르면, 해조류의 생산은 2005년에서 2015년 사이 1,470만톤에서 3,040만톤으로 206.8% 증가하였으며 2018년 전 세계의 해조류 생산량은 약 3,220만톤으로 그 중 중국(1,850만톤), 인도네시아(932만톤), 한국(171만톤), 필리핀(147만톤)의 순으로 확인되었다(FAO, 2018, 2020). 이와 같이 우리나라는 전 세계 해조류 생산량 중 높은 비중을 차지하고 있으며 해조류는 2017년 국민 1인당 연간 공급량이 27.7 kg (국민 1인 1일당 76.0 g)으로 2016년보다 6.7 kg 증가하였고 지속적으로 공급량이 증가하고 있다. 또한 국내에서 발견된 500여종의 해조류 중 50여종이 식용으로 이용될 만큼 다양한 해조류를 이용하고 있다(Yang et

al., 2016). 방향족 화합물, 방사성 물질 및 중금속 등 다양한 화학 오염 물질들은 환경에 지속적으로 방출되며 그 양이 증가하고 있다(Kamala-Kannan et al., 2008). 이러한 오염 물질 중에서 중금속은 오랜 시간동안 환경에 유지되며 먹이 사슬을 거쳐 생물에 축적되기 때문에 식품섭취를 통한 인체 노출 문제가 지속적으로 제기되어 왔다(Valls and Lorenzo, 2002; Gocheffeld, 2003). 특히 해조류는 높은 중금속 흡착력을 가지고 있으며 생물농축계수가 높아 인간에게 피해를 줄 수 있는 식품이기 때문에 해조류의 중금속 오염도를 토대로 개인이나 집단의 섭취량과 비교하여 정확한 위해평가가 이루어져야 한다(Hwang et al., 2007; Yang et al., 2016). 또한 납, 수은, 카드뮴, 비소 등의 중금속은 장기간 노출되었을 때 인체에 문제를 발생시킬 수 있기 때문에 해조류 섭취 시 그 위해성을 확인하고 관리할 필요성이 대두되고 있다(Son et al., 2012; Khan et al., 2015). 우리나라는 해조류를 종별(김, 미역, 다시마 등), 조리법별(구이, 국 등)과 식사용형별(가정식, 단체급식, 상업적 외식 등)로 다양하게 섭취하고 있다(Choi, 2019). 또한 해조류는 단순가공을 통해 식용,

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 720. 2641 Fax: +82. 51. 720. 2619

E-mail address: yoonmc@korea.kr



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.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2022.0836>

Korean J Fish Aquat Sci 55(6), 836-843, December 2022

Received 21 October 2022; Revised 28 November 2022; Accepted 7 December 2022

저자 직위: 강은혜(연구원), 홍도희(연구원), 박지인(연구원), 이가정(연구사), 조미라(연구관), 유홍식(연구관), 하광수(연구관), 손광태(과장), 윤민철(연구사)

가축사료, 퇴비 등으로 활용하고 있을 뿐만 아니라 고차가공을 통한 식품소재개발, 기능성 소재 연구 및 건강 기능성 식품 개발에 활용되고 있다(Hwang et al., 2010; Ryu et al., 2020). 또한 국민영양통계에 따르면 2008년 해조류의 1일 섭취량은 만 1세 이상의 남자 5.4 g, 여자 5.4 g이었으나 2018년 해조류의 1일 섭취량은 만1세이상의 남자 25.8 g, 여자 22.0 g으로 약 4배 가량이 높아졌다(KHIDI, 2022). 이와 같이 우리나라는 해조류에 대한 높은 섭취량과 다양한 식이패턴을 가지고 있기 때문에 중금속에 대한 안전한 관리방안 마련을 위해서는 다양한 해조류의 중금속 함량 조사를 통한 중금속 위해 평가가 이루어져야 하며 이를 토대로 지속적인 관리기준 재평가가 수행되어야 한다.

이와 같이 해조류는 다양한 활용성을 지니고 있으므로 식품 및 소재의 안전성 확보를 위해 잠재되어 있는 중금속 오염에 대한 사전 관리가 필요하며 이를 위해서는 가공, 유통되기 전의 원료에 대한 유해물질 모니터링이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 우리 식생활과 밀접한 해조류를 중별(파래, 김, 툇, 다시마, 미역)양식장별로 수집하여 중금속(납, 카드뮴, 비소, 수은) 분석을 실시하였고 식이노출평가를 통해 해조류 섭취에 대한 안전성을 확인하였다.

재료 및 방법

시료

다소비 해조류의 중금속 함량 분석을 위해, 2017년부터 2018년에 걸쳐 20개 주요 양식장으로부터 총 95건의 해조류를 채취하여 분석에 사용하였다(Fig. 1). 채취된 파래(*Enteromorpha* spp.) 3건, 김(*Pyropia* spp.) 30건, 툇(*Sargassum fusiforme*) 8건, 다시마(*Saccharina japonica*) 24건, 미역(*Undaria pinatifida*) 30건의 시료는 탈이온수(de-ionized water)로 침지 및 세척하여 이물질을 제거한 후 동결건조기(FDU-2100; EYELA, Tokyo, Japan)를 이용하여 온도 -60°C이하, 진공도 10 Pa 이하 조건으로 3일 이상 동결건조하였다. 동결건조된 시료는 동결건조 과정 중 변화한 수분함량을 측정 후 즉시 분쇄하여 분석시료로 사용하였다. 시료준비에 사용된 탈이온수는 비저항이 18.2 MΩcm 수준을 사용하였으며, 기구 및 용기는 1% (v/v) 질산(suprapure 65%; Merck, Darmstadt, Germany)로 세척하여 사용하였다.

중금속 분석

카드뮴, 납, 비소 분석을 위해, 식품공전(MFDS, 2019) 방법을 참조하였으며 동결건조된 시료 0.5 g을 20 mL분해용기(Pyrex, New York, NY, USA)에 넣고 65% 질산 5 mL을 가한 후, 마이크로웨이브 시료분해 장치(UltraWAVE; Mileston, Sorisole, Italy)로 분해시켰다. 분해조건은 120°C에서 120 bar로 12분, 230°C에서 150 bar로 15분, 그리고 230°C에서 150 bar로 10분간 단계적으로 설정하였다. 분해된 시료는 2% (v/v) 질산을

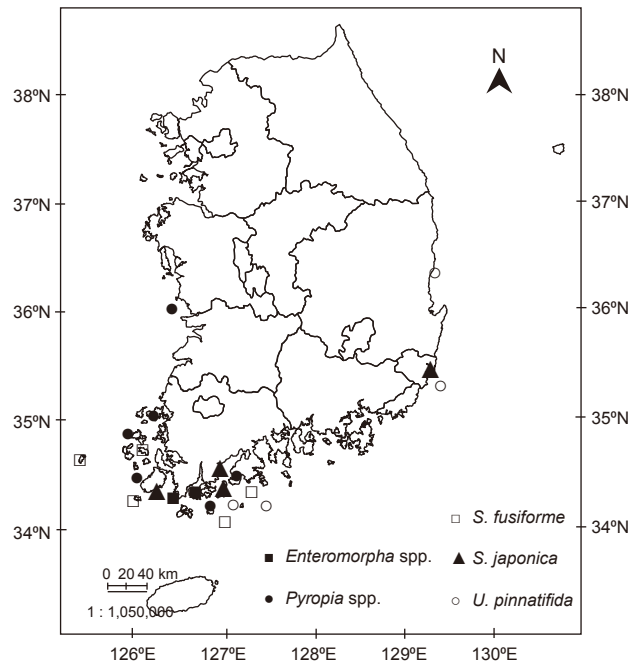


Fig. 1. Sampling locations of five edible seaweeds by seaweed production area.

가하여 50 mL로 정용하고, 0.45 μm 필터(PVDF membrane; Merck, Darmstadt, Germany)로 하여 불순물을 제거한 후, 유도결합플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma mass spectrometry; Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)로 각 시료당 3회 반복 분석하였다. 검량선(calibration curve)에 사용된 표준용액(multi-element calibration standards; Perkin Elmer)은 0, 5, 10, 25, 50, 100 μg/kg로 희석하여 사용하였다.

총 수은 분석을 위해, 동결건조 시료 약 0.1 g을 사용하였으며 자동수은분석기(automatic mercury analyzer, DMA-80; Milestone S&T, Sorisole, Italy)로 각 시료당 3회 반복 분석하였다. 분석조건은 건조를 650°C에서 90초, 분해를 650°C에서 180초, 그리고 amalgamation를 850°C에서 12초로 설정하였다. 모든 결과는 전용 프로그램(Easy-DOC3 for DMA, Ver. 3.30; Milestone)을 사용하여 표현하였다.

모든 시료는 공시료(blanks), 표준용액(standard solution), 그리고 인증표준물질(certified reference materials, CRM)로 SRM 3232 (Kelp power; National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, USA)과 함께 분석되었으며 모든 분석결과는 수분보정을 통해 습증량 기준(mg/kg, fresh weight)으로 환산하였다. 수분 함량측정은 수분감량법을 이용하였다.

분석 유효성

분석법의 유효성 검토(method validation)를 위해, 검출한계

(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 회수율(recovery), 정확성(accuracy), 그리고 정밀성(precision)을 확인하였다(US EPA, 1995; AOAC, 2016). 해조류 중금속 분석의 회수율, 정확성, 그리고 정밀성 확인을 위해, SRM 3232 사용하였다. LOD와 LOQ는 저농도(1 µg/kg) 표준 용액의 7회 반복 측정값을 이용해 계산하였다. 직선성은 공시료를 포함한 농도별 표준용액의 검량선을 통해 확인하였다. 회수율, 정밀성(%C.V) 그리고 정확성(%bias)은 CRM을 7번 반복 분석할 결과로 계산하였다.

위해성평가

해조류 섭취를 통한 중금속의 위해성 평가를 위해, 중금속의 일일추정섭취량(estimated daily intake, EDI)은 다음 식(1)에 따라 계산하였다(Chien et al., 2002).

$$EDI=(EF \times ED \times IR \times MC)/(BW \times AT) \dots \dots \dots (1)$$

여기에서, EDI는 일일추정섭취량(mg/kg/day), EF는 중금속 노출빈도(365 days/year), ED는 18세부터 64세까지 성인의 중금속 노출기간(year) (EFSA, 2011), IR은 2016년부터 2018년까지 우리나라 해조류의 일일평균섭취량(kg/day) (KHIDI, 2021), MC는 해조류의 평균 중금속 함량(mg/kg; fresh weight), BW는 2016년부터 2018년까지 우리나라 성인평균 몸무게(kg) (KHIDI, 2021), 그리고 AT는 성인의 비발암성 효과가 지속된 평균시간(days) (Bamuwamy et al., 2015)를 의미한다.

비발암(독성)위해도(target hazard quotient, THQ)는 비발암 물질 노출에 따른 위해도 결정을 위해 용량-반응 평가를 통해 산출된 독성참고치(reference dose, RfD)과 비교를 통해 평가하였으며 다음 식(2)에 따라 계산하였다(US EPA, 2000).

$$THQ=EDI/RfD \dots \dots \dots (2)$$

위해지수(hazard index, HI)는 THQ의 합(total target hazard quotient, TTHQ)으로 나타내며 다음 식(3)에 따라 계산하였다(US EPA, 2000).

$$TTHQ=THQ_{Pb}+THQ_{Cd}+THQ_{As}+THQ_{Hg} \dots \dots \dots (3)$$

통계분석

모든 분석은 반복 수행되었으며, 그 결과는R프로그램(<http://cran.r-project.org>, version 3.6.1) 환경에서 95% 신뢰수준으로 통계 분석하였다. 해조류 그룹간 중금속 함량의 유의한 차이를 확인하기 위해, AGRICOLAE package를 이용해 one way ANOVA를 수행하였으며 사후검정은 duncan's multiple range test를 수행하였다. 해조류 그룹간 중금속 함량의 상관성 확인을 위해, VEGAN package의 r다함수를 이용하여 다변량 통계 분석(Multivariate statistical analysis)의 주성분분석(principal

component analysis, PCA)을 수행하였다.

결과 및 고찰

중금속 분석의 유효성 검증

분석 결과에 대한 유효성 검증을 위하여 LOD, LOQ 및 직선성 측정결과는 Table 1과 같다. 납, 카드뮴, 비소, 수은의 LOD는 각각 0.0834 µg/kg, 0.1573 µg/kg, 0.1464 µg/kg, 0.8333 µg/kg, LOQ는 각각 0.2654 µg/kg, 0.5004 µg/kg, 0.4659 µg/kg, 2.6513 µg/kg으로 나타났으며, 각각의 표준용액으로 검량선을 작성하여 직선성(linearity) 확인 결과 평균 0.999 이상의 상관계수(R²) 값을 나타냈다. 또한 CRM분석을 통한 회수율, 정확도 그리고 정밀도를 확인한 결과, 제시한 인증값에 대해 납 97.55±4.034%, 카드뮴 108.814±15.311%, 비소 90.983±1.836%, 수은 91.181±2.154%의 회수율을 보였으며 정확성과 정밀성은 납은 -2.45%, 4.14%로 나타났고, 카드뮴은 8.81%, 14.07%로 나타났으며, 비소는 -9.02%, 2.02%이며, 수은은 -8.82%, 2.36로 나타났다(Table 2). CODEX Alimentarius Commision (2008)는 기준설정 지침에서 1 µg/kg, 10 µg/kg, 100 µg/kg 분석농도에 대한 회수율 허용기준을 각 40–120%, 60–115%, 80–110%로 권고하고 있다. 또한 CEC (2002)는 유효성 검증 지침(validation guidelines)에서 정확성의 허용기준을 1 µg/kg 미만, 1–10 µg/kg, 10 µg/kg 초과 농도에서 각 -50–20%, -30–0%, -20–10%로 권고하고 있으며 US FDA (2001)는 정확성과 정밀성의 허용기준을 각 20% 미만, 15% 미만으로 권고하고 있다. 따라서 본 연구의 중금속 분석은 이들 허용기준을 만족하며 분석결과는 높은 신뢰성을 갖는 것으로 사료된다.

중금속 분석 결과

국내 주요 해조류 양식장에서 수집한 파래(3건), 김(30건), 툫(8건), 다시마(24건), 미역(30건) 총 95건에 대한 중금속 분석 결과를 Fig 2와 Table 3에 나타냈다. 납은 종별로 유사한 함량을 나타냈으며 김>파래=툫=미역>다시마 순으로 유의적으로 높게 나타났(P<0.05). 카드뮴은 김>미역>파래=툫>다시마 순으로 나타났으며 김에서 유의적으로 높게 나타났(P<0.05).

Table 1. Quality parameters of analytical methods for determination of heavy metals

Parameters	Heavy metals			
	Pb	Cd	As	Hg
Linearity (R ²)	0.9996	0.9992	0.9997	0.9998
LOD (µg/kg) ^a	0.0834	0.1573	0.1464	0.8333
LOQ (µg/kg) ^b	0.2654	0.5004	0.4659	2.6513

^aLOD=3.143×σ (σ standard deviation in the seven replicate determination of standard solution). ^bLOQ=10×σ (σ standard deviation in the seven replicate determination of standard solution).

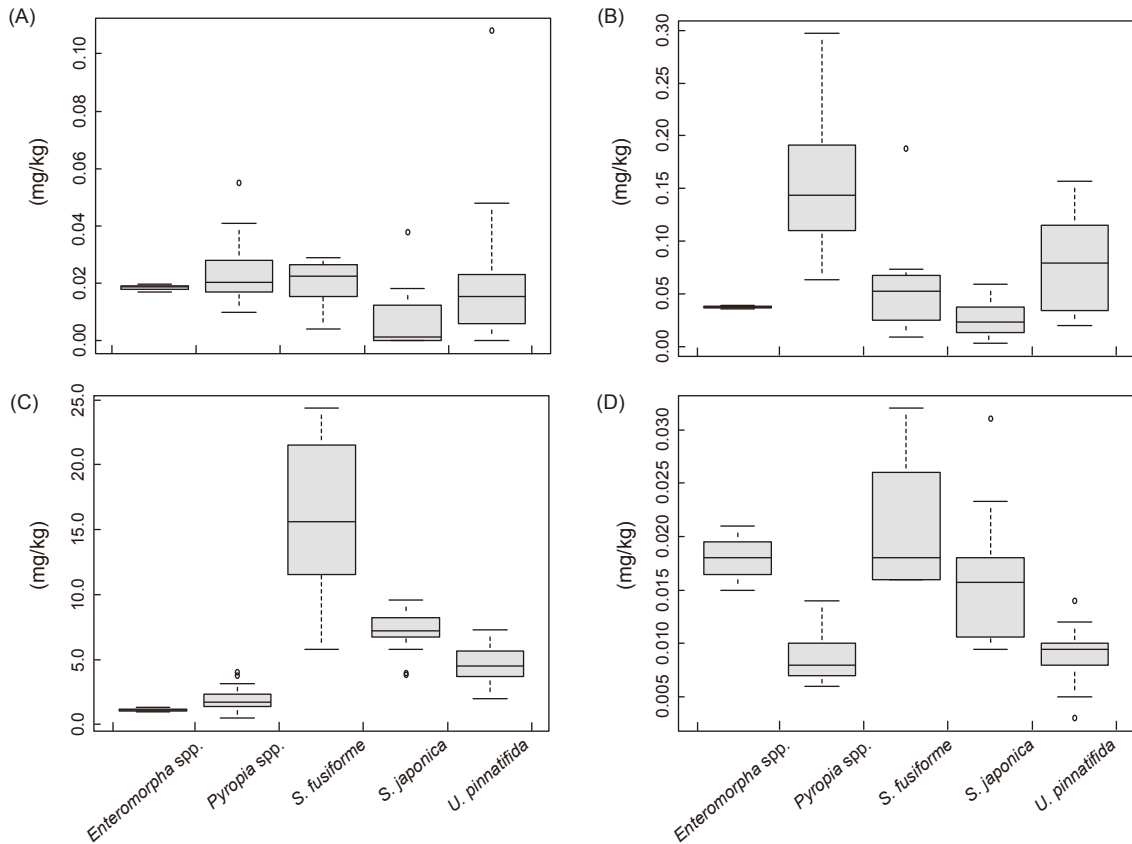


Fig. 2. The concentrations of heavy metals (A, Lead; B, Cadmium; C, Arsenic; D, Mercury) in edible seaweeds. The minimum observation, 25th percentile, median, 75th percentile, maximum observation and outlier were expressed.

비소는 툿>다시마>미역>파래=김 순으로 나타났으며 툿에서 유의적으로 높게 나타났다(P<0.05). 마지막으로 수은은 툿>파래>다시마>김=미역 순으로 유의하게 높게 나타났다(P<0.05).

파래는 납 0.019±0.001 mg/kg, 카드뮴 0.037±0.002 mg/kg, 비소 1.117±0.182 mg/kg, 수은 0.018±0.003 mg/kg으로 나타나 Hwang et al. (2007)의 결과와 차이를 나타냈다. 김의 중금속별 평균 함량은 납 0.023±0.009 mg/kg, 카드뮴 0.156±0.063 mg/kg, 비소 1.902±0.797 mg/kg, 수은 0.008 mg/kg으로 나타났으며 대형마트와 온라인에서 판매되는 김의 분석 결과와 매

우 유사하게 나타났다(Lee et al., 2019). 또한 Son et al. (2012)은 유통되는 마른김의 중금속 분석결과 카드뮴의 평균 함량이 0.894 mg/kg으로 보고하였으나 수분보정(70–80%)을 통해 생물기준으로 환산하였을 경우 약 0.2 mg/kg으로 역시 유사한 결과가 나타났다. 비록 본 연구에서 김의 중금속 함량이 우리나라 김 기준치(카드뮴 0.3 mg/kg, 조미김 포함)이내로 안전한 수준이었다(MFDS, 2019). 하지만 김 산업의 발전 따른 다양한 김제품(조미김, 김스낵 등) 개발, 국제식품규격위원회(CODEX)의 표준 김 채택에 따른 국제시장 진출 등 국내 및 국외적으로 김에

Table 2. Recovery of standard reference materials (SRM)

Analyte	Certified value (mg/kg)	Observed value (mg/kg)	Recovery (%)	Accuracy (%) ^a	Precision (%) ^b
SRM-3232					
Pb	1.032±0.039	1.007±0.042	97.55±4.034	-2.45	4.14
Cd	0.426±0.008	0.464±0.065	108.814±15.311	8.81	14.07
As	38.3±1.3	34.847±0.703	90.983±1.836	-9.02	2.02
Hg	0.113±0.003	0.103±0.002	91.181±2.154	-8.82	2.36

^aAccuracy (%Bias)=(Mean value for the seven replicate determinations-Certified concentrations)/Certified concentrations×100.

^bPrecision(%C.V)=Standard deviation for the seven replicate determinations/Mean value for the seven replicate determinations×100.

대한 안전성 요구가 증가되고 있다. 따라서 이를 위해서는 지속적인 모니터링 및 관리가 필요할 것으로 사료된다.

돛의 중금속별 평균 함량은 납 0.020±0.008 mg/kg, 카드뮴 0.061±0.056 mg/kg, 비소 15.928±6.417 mg/kg, 수은 0.021±0.006 mg/kg으로 나타났으며 Lee et al. (2019)의 건조 돛 및 생돛의 중금속 함량과 유사하게 나타났다. 일반적으로 모자반과(Sargassaceae) 해조류 이외의 종들은 상대적으로 비소 함량이 낮으며 독성이 약한 유기비소(organic arsenic)를 대부분 가지고 있는 것으로 알려져 있으나 돛을 포함한 모자반과 갈조류들은 높은 비소를 함유하고 있으며 독성이 강한 무기비소(inorganic arsenic)인 Arsenite [As(III)]와 Arsenate [As(V)]를 다량 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Narukwa et al., 2012). 따라서 돛의 안전성 확보를 위해서는 역시 지속적인 모니터링이 필요하며 특히 가공과정에서 변화되는 무기비소 함량을 정확하게 분석하고 관리해야 할 것으로 사료된다.

다시마의 중금속 별 평균 함량은 납 0.006±0.009 mg/kg, 카드뮴 0.025±0.015 mg/kg, 비소 7.355±1.509 mg/kg으로 나타났다. Lee et al. (2019)의 연구에서 다시마가루, 다시마 환 및 건조 다시마와 같은 가공식품의 경우 납, 카드뮴의 농도 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 따라서 생산단계와 가공 및 유통단계의 지속적인 관리가 필요할 것으로 사료된다.

미역의 중금속별 평균 함량은 납 0.019±0.021 mg/kg, 카드뮴 0.080±0.044 mg/kg, 비소 4.699±1.327 mg/kg, 총 수은 0.009±0.002 mg/kg으로 나타났으며 기존의 연구와 유사한 결과로 확인되었다(Hwang et al., 2007). 비록 본 연구에서 미역의 중금속 함량이 우리나라 기준치(납 0.5 mg/kg, 카드뮴 0.3 mg/kg, 미역귀 포함)이내로 안전한 수준이었다(MFDS, 2019). 하지만 기존연구에서 양식장에서 채취된 원료 미역에 비해 가공 미역에서 납과 카드뮴이 높게 나타났으며 지역별 중금속 함량의 유의적이 차이가 보고되었다(Hwang et al., 2007; Lee et al., 2019). 본 연구에서 역시 남해안과 동해안의 지역별 중금속 함량의 유의적인 차이가 나타났다(data not shown) (P<0.05). 따

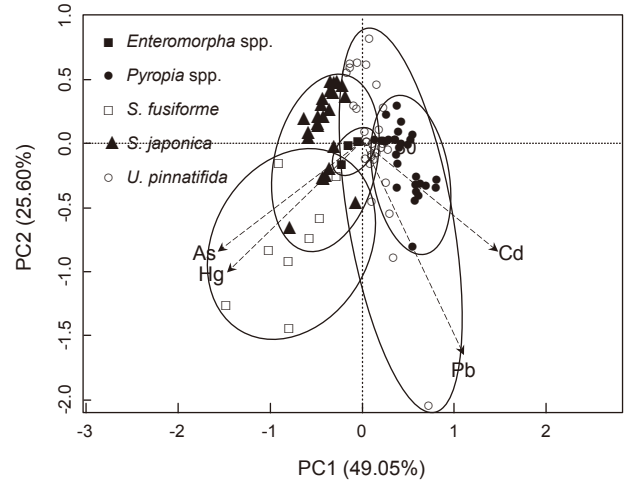


Fig. 3. Biplot of the principal component analysis showing the relationship between seaweeds and heavy metals.

라서 생산단계와 가공 및 유통단계의 지속적인 관리가 필요하며 미역의 생산지별 중금속 조사연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다.

다변량 통계분석

PCA는 5종의 해조류[파래(*Enteromorpha* spp.), 김(*Pyropia* spp.), 돛(*S. fusiforme*), 다시마(*S. japonica*), 미역(*U. pinnatifida*)]와 4종의 중금속(납, 카드뮴, 비소, 수은) 농도의 상관성 확인을 위해 수행되었다(Fig 3).

PCA 결과, 전체 데이터의 누적 분산율은 74.65%로 나타났으며 주성분 1 (principal component 1, PC1)은 49.05%의 설명력을 가지며 납, 카드뮴함량과 높은 상관성을 보이는 그룹과 비소, 수은함량과 높은 상관성을 보이는 그룹으로 뚜렷하게 구분되었다. 그 중 김은 카드뮴 함량, 미역은 납, 그리고 돛은 비소, 수은함량과 상대적으로 더 높은 상관성을 보이는 것으로 나타

Table 3. Heavy metal concentrations of edible seaweeds (mg/kg, fresh weight basis)

Common name	Scientific name	n	Heavy metal			
			Pb	Cd	As	Hg
Green laver	<i>Enteromorpha</i> spp.	3	0.019±0.001 ^{ab} (0.017-0.020)	0.037±0.002 ^{bc} (0.036-0.039)	1.117±0.182 ^d (0.950-1.311)	0.018±0.003 ^{ab} (0.015-0.021)
Laver	<i>Pyropia</i> spp.	30	0.023±0.009 ^a (0.010-0.055)	0.156±0.063 ^a (0.063-0.297)	1.902±0.797 ^d (0.464-4.016)	0.008±0.002 ^c (0.006-0.014)
Hijiki	<i>Sargassum fusiforme</i>	8	0.020±0.008 ^{ab} (0.004-0.029)	0.061±0.056 ^{bc} (0.009-0.188)	15.928±6.417 ^a (5.753-24.344)	0.021±0.006 ^a (0.016-0.032)
Sea tangle	<i>Saccharina japonica</i>	24	0.006±0.009 ^b (ND-0.038)	0.025±0.015 ^c (0.003-0.059)	7.355±1.509 ^b (3.816-9.569)	0.016±0.005 ^b (0.009-0.031)
Sea mustard	<i>Undaria pinnatifida</i>	30	0.019±0.021 ^{ab} (ND-0.108)	0.080±0.044 ^b (0.020-0.157)	4.699±1.327 ^c (2.011-7.295)	0.009±0.002 ^c (0.003-0.014)

ND is below detection limit. With the same column (a vertical column), different letters indicate significant difference (P<0.05).

났다. 주성분 2 (principal component 2, PC2) 25.65%의 설명력을 가지나 뚜렷한 상관성이 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 해조류 종과 중금속 함량의 뚜렷한 차이를 설명할 수 있으며 관리기준 설정 시 해조류별 우선관리 대상을 선정할 수 있는 기초자료로 활용 가능할 것이다. 특히 톳은 비소, 김과 미역은 카드뮴과 납관리를 위한 우선관리 종으로 선정하여 관리해야 할 것으로 사료된다.

위해성 평가

해조류 섭취에 의한 중금속 노출평가 결과는 Table 4에 나타났다. 다소비 해조류 섭취에 의한 우리나라 성인의 중금속별 EDI는 납의 경우 김>미역>파래>다시마>톳, 카드뮴의 경우 김>미역>다시마>파래>톳, 비소의 경우 다시마>미역>김>톳>파래 그리고 수은의 경우 다시마>김>미역>파>톳 순으로 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 김과 미역의 섭취에 의한 납, 카드뮴의 잠재적인 노출 위험성이 상대적으로 높으며 이들 해조류에 대한 안전관리가 지속적으로 이루어져 함을 시사한다. EDI는 FAO/WHO 합동식품첨가물 전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)와 유럽식품안전청(European Food Safety Authority, EFSA)에서 설정한 잠정일일섭취한계량(provisional tolerable daily intakes, PTDI)이나 BMDL (benchmark dose lower confidence limit; BMD 중 95% 신뢰구간의 하한치)과 비교하였다(Table 4). 납의 BMDL은 EFSA에서 설정한 6.3 E-04 mg/kg bw/day로 사용하였고 카드뮴의 PTDI는 JECFA에서 설정한 잠정월간섭취한계량(provisional tolerable monthly intakes, PTMI)을 30일로 나누어 8.3 E-04 mg/kg bw/day로 사용하였다(EFSA, 2010; WHO, 2010b). 비소의 BMDL은 3.0 E-03 mg/kg bw/day로 사용하였으며 수은의 PTDI는 메틸수은(methylmercury)의 잠정

주간섭취한계량(provisional tolerable weekly intake, PTWI)을 7로 나누어 2.3 E-04 mg/kg bw/day로 사용하였다(WHO, 2010a). EDI는 PTDI 또는 BMDL과 비교해본 결과, 해조류별 납은 0.004–0.063%, 카드뮴은 0.009–0.324%, 비소는 0.214–3.332% 그리고 수은은 0.011–0.092%로 납과 카드뮴은 김, 비소와 수은은 미역에서 높게 나타났으나 해조류의 섭취에 의한 인체위해도는 낮은 것으로 나타났다.

독성위해도(target hazard quotient, THQ)는 비발암물질 노출에 따른 위해도 결정을 위해 용량-반응 평가를 통해 산출된 독성참고치(reference dose, RfD)와 비교하여 평가하였다(Table 4). RfD는 미국환경보호청(United States Environmental Protection Agency)에서 제시한 카드뮴은 1.0.E-04 mg/kg bw/day, 비소는 3.0.E-04 mg/kg bw/day 그리고 수은은 1.0.E-04 mg/kg bw/day를 사용하였다(US EPA, 2021). 납은 RfD가 제시되지 않아 적용하지 않았다. 그 결과, 카드뮴은 0.0007–0.0269, 비소는 0.0214–0.3332 그리고 수은은 0.0002–0.0021로 역시 위해도는 카드뮴은 김, 비소와 수은은 다시마에서 높게 나타났다.

마지막으로 위해지수(hazard index, HI)는 THQ의 합으로 나타났다. 일반적으로 HI가 1이상일 경우는 유해물질 노출에 의한 유해영향의 발생이 예측된다고 판단하며, HI가 1이하일 경우 유해영향 발생이 예측되지 않는다고 판단한다(Table 4). HI는 노출된 중금속(카드뮴, 비소, 수은)에 대해 파래, 김, 톳, 다시마, 미역에서 각각 0.025, 0.138, 0.064, 0.339, 0.208로 나타났으며 다시마에서 가장 높게 나타났다. 하지만 해조류의 섭취에 의한 중금속 인체위해도도는 낮은 것으로 사료된다.

이상의 결과를 통해, 우리 식생활과 밀접한 해조류(파래, 김, 톳, 다시마, 미역) 중 톳은 비소, 김과 미역은 카드뮴과 납관리를 위한 우선관리 종으로 선정하여 관리해야 할 것으로 사료된다. 또한 이들 섭취에 의한 중금속별 EDI를 국제기준(PTDI,

Table 4. Estimated daily intake (EDI) and target hazard quotient (THQ) of heavy metal in edible seaweeds

Seaweed	EDI and THQ of Pb			EDI and THQ of Cd			EDI and THQ of As			EDI and THQ of Hg			TTHQ
	EDI (mg/kg/day)	% PTDI or BMDL	THQ	EDI (mg/kg/day)	% PTDI or BMDL	THQ	EDI (mg/kg/day)	% PTDI or BMDL	THQ	EDI (mg/kg/day)	% PTDI or BMDL	THQ	
Green Laver	1.1E-07	0.017	-	2.1E-07	0.026	0.0021	6.4E-06	0.214	0.0214	1.0E-07	0.045	0.0010	0.025
Laver	4.0E-07	0.063	-	2.7E-06	0.324	0.0269	3.3E-05	1.095	0.1095	1.4E-07	0.063	0.0014	0.138
Hijiki	2.4E-08	0.004	-	7.2E-08	0.009	0.0007	1.9E-05	0.626	0.0626	2.5E-08	0.011	0.0002	0.064
Sea tangle	8.6E-08	0.014	-	3.4E-07	0.041	0.0034	1.0E-04	3.332	0.3332	2.1E-07	0.092	0.0021	0.339
Sea mustard	2.4E-07	0.038	-	1.0E-06	0.121	0.0100	5.9E-05	1.968	0.1968	1.1E-07	0.048	0.0011	0.208

Where, EDI is the estimated daily intake (mg/kg/day), EF is the exposure frequency (365 days/year). ED is the exposure duration for an adult aged 18–64 years (EFSA, 2011). IR is average daily ingestion rate (kg/day) of seaweeds from 2016 to 2018 Korea National Health and Nutrition Examination Survey according to KHIDI (2021). MC is the heavy metal concentrations in seaweeds (mg/kg fresh weight). BW is the mean body weight (kg) of an adult from 2016 to 2018 Korea National Health and Nutrition Examination Survey according to KHIDI (2021). AT is the averaging time (days) which is 46 years×365 days/years for non-carcinogenic effects (Bamuwamy et al., 2015). And RfD is the oral reference dose (mg/kg/day) for Cd, As (iAs), and Hg (MeHg) which was established by USEPA (USEPA, 2021). PTDI, Provisional tolerable daily intakes; BMDL, Benchmark dose lower confidence limit.

BMDL)과 비교해본 결과, 납은 0.004–0.063%, 카드뮴은 0.009–0.324%, 비소는 0.214–3.332% 그리고 수은은 0.011–0.092%로 낮게 나타났다. 마지막으로 HI는 파래는 0.025, 김은 0.138, 톳은 0.064, 다시마는 0.339, 그리고 미역은 0.208로 모두 1 미만으로 나타났다. 따라서 우리나라 식생활과 밀접한 해조류들의 섭취에 의한 중금속 인체위해도는 낮을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2022년도 국립수산물품질관리원 수산과학연구소(R2022065)의 지원으로 수행된 연구이며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- AOAC (Association of Official Agricultural Chemists). 2016. Official Methods of Analysis of AOAC International-20th Edition (20th ed.). Retrieved from http://www.techstreet.com/standards/official-methods-of-analysis-of-aoac-international-20th-edition-2016?product_id=1937367 on Apr 29, 2022.
- Bamuwamy M, Ogwok P and Tumuhairwe V. 2015. Cancer and non-cancer risks associated with heavy metal exposures from street foods: evaluation of roasted meats in an urban setting. *J Environ Pollut Hum Health* 3, 24-30. <https://doi.org/10.12691/jephh-3-2-1>.
- CEC (The Commission of the European Communities). 2002. Commission decision of 12 august 2002 implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002/657/EC). *Off J Eur Commun L*221, 8-36.
- Chien LC, Hung TC, Choang KY, Yeh CY, Meng PJ, Shieh MJ and Han BC. 2002. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and as for fishermen in Taiwan. *Sci Total Environ* 285, 177-185. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00916-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00916-0).
- Choi MK. 2019. Analysis of seaweed consumption in Korean adults using the 2016 Korea national health and nutrition examination survey. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 48, 597-604. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2019.48.5.597>.
- CODEX Alimentarius Commission. 2008. Report of the Twenty-ninth Session of the CODEX Committee on Methods of Analysis and Sampling. Retrieved from <https://old.fssai.gov.in/Codexin%20dia/PDF/TWENTY%20NINTH%20SESSION2008.pdf>. on Dec 7, 2021.
- EFSA (European Food Safety Authority). 2010. Scientific opinion on lead in food. *EFSA J* 8, 1570. <https://doi.org/10.2903/j.efs.2010.1570>.
- European Food Safety Authority. 2011. Use of the EFSA comprehensive European food consumption database in exposure assessment. *EFSA J* 9, 2097. <https://doi.org/10.2903/j.efs.2011.2097>.
- Lee JY, Lee MJ, Jeong IH, Cho YS, Sung JH, Baek EJ, Lee EB, Kim HJ and Yoon MH. 2019. A study on heavy metal contamination and risk assessment of seaweed and seaweed products. *J Food Hyg Saf* 34, 447-453. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2019.34.5.447>.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2018. The Global Status of Seaweed Production, Trade and Utilization. FAO Globefish Research Programme, Vol. 124. FAO, Rome, Italy.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2020. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. FAO, Rome, Italy.
- Gochefeld M. 2003. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicol Environ Saf* 56, 174-179. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00060-5](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00060-5).
- Hwang YO, Kim MS, Park SG and Kim SJ. 2007. Contents of lead, mercury, and cadmium in seaweeds collected in coastal area of Korea. *Anal Sci Technol* 20, 227-236.
- Hwang YO, Park SG, Park GY, Choi SM and Kim MY. 2010. Total arsenic, mercury, lead, and cadmium contents in edible dried seaweed in Korea. *Food Addit Contam B* 3, 7-13. <https://doi.org/10.1080/19440040903532079>.
- Kamala-Kannan S, Batvari BPD, Lee KJ, Kannan N, Krishnamoorthy R, Shanthi K and Jayaprakash M. 2008. Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. *Chemosphere* 71, 1233-1240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.004>.
- Khan N, Ryu KY, Choi JY, Nho EY, Habte G, Choi H and Kim KS. 2015. Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea. *Food Chem* 169, 464-470. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.020>.
- KHIDI (Korea Health Industry Development Institute). 2022. National Food and Nutrition Statistics : Based on 2008-2018 Korea National Health and Nutrition Examination Survey. Retrieved from <https://www.khidi.or.kr/nutrstat> on Oct 12, 2022.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2019. Food Code. Retrieved from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/food/foodRvLv/foodRvLv.do> on Jan 3, 2022.
- Narukawa T, Hioki A and Chiba K. 2012. Aqueous extraction of water-soluble inorganic in marine algae for speciation analysis. *Anal Sci* 28, 773-779.
- Ryu DG, Park SK, Kang MG, Jeong MC, Jo DM, Jang YM, Jeong HJ, Lee DH and Kim YM. 2020. Antioxidant activity of kelp *Saccharina japonica* extract fermented by probiotic lactic acid bacteria. *Korean J Fish Aquat Sci* 53, 361-367. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2020.0361>.
- Son KT, Kwon JY, Jo MR, Choi WS, Kang SR, Ha NY, Shin JW, Park K and Kim JH. 2012. Heavy metals (Hg, Pb, Cd)

- content and risk assessment of commercial dried laver *Porphyra* sp. Korean J Fish Aquat Sci 45, 454-459. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2012.0454>.
- US EPA (US Environmental Protection Agency). 1995. Guidance for Methods Development and Methods Validation for the Resource Conservation and Recovery act (RCRA) Program. US EPA, Washington D.C., U.S.A.
- US EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2000. Volume 2. Risk assessment and fish consumption limits third edition. In: Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. US Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Office of Water, Washington D.C., U.S.A.
- US FDA (U.S. Food and Drug Administration). 2001. Bioanalytical method validation. In: Guidance for Industry. Food and Drug Administration, Rockville, MD, U.S.A.
- Valls M and De Lorenzo V. 2002. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. FEMS Microbiol Rev 26, 327-338. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2002.tb00618.x>.
- WHO (World Health Organization). 2010a. Evaluation of Certain Contaminants in Food. Retrieved from https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44514/WHO_TRS_959_eng.pdf;jsessionid=575576494C3DF2FB099AE92911A72A91?sequence=1 on Oct 12, 2021.
- WHO (World Health Organization). 2010b. Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Retrieved from https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44515/WHO_TRS_960_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y on Oct 12, 2021.
- Yang WH, Lee HJ, Lee SY, Kim SG and Kim GB. 2016. Heavy metal contents and food safety assessment of processed seaweeds and cultured lavers. J Korean Soc Mar Environ Energy 19, 203-210. <https://doi.org/10.7846/JKOS-MEE.2016.19.3.203>.