

강북지역 유통 수산물의 중금속 함량 및 위해성 평가

강북농수산물검사소 안전성검사팀

이집호 · 함희진 · 김성단 · 김수진 · 유영아 · 이은순 · 김희선 · 유인실

Heavy Metals Content and Risk Assessment of Fishery Products Sold in the Kangbuck Area

Safety Inspection Team

**Jib-ho Lee, Hee-jin Ham, Sung-dan Kim, Su-jin Kim,
Young-a Yoo, Eun-soon Lee, Hee-sun Kim and In-sil Yoo**

Abstract

This study was performed to survey and evaluate the heavy metal content and potential health risks of fishery products sold in Kangbuck in 2015. A total of 343 samples were analyzed: 200 samples of fish, 64 samples of shellfish, 56 samples of cephalopod, and 23 samples of tunicata. Pb, Cd, and Hg concentrations were measured using inductively coupled plasma mass spectrometry or a mercury analyzer. The concentrations of heavy metals in the domestic fishery products were as follows: Pb = 0.006 ± 0.053 mg/kg, Cd = 0.056 ± 0.237 mg/kg, and Hg = 0.024 ± 0.052 mg/kg. The concentrations of heavy metals in the imported fishery products were as follows: Pb = 0.022 ± 0.168 mg/kg, Cd = 0.032 ± 0.098 mg/kg, and Hg = 0.021 ± 0.045 mg/kg. On the basis of the 2014 Korean Public Nutrition Report, relative hazardous levels of Pb, Cd, and Hg in the domestic/imported fishery products were 0.12%, 5.21%, and 3.25%/0.47%, 2.98%, and 2.85%, respectively, when compared with the provisional tolerable weekly intake established by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, and they are safe levels. Pb, Cd, and Hg levels were not significantly different in the imported and domestic samples (t -test, $p < 0.05$).

Key words : fishery product, heavy metal, PTWI, JECFA

서 론

중금속은 비중이 4.5 이상인 금속류로 일반적으로 생체 내로 흡수되면 생체 내 물질과 결합하여 잘 분해되지 않는 유기복합체를 형성하기 때문에 몸 밖으로 빨리 배출되지 않고 간장, 신장 등의 실질 장기나 뼈에 축적되는 성질이 강한 물질이다.

중금속은 크게 아연, 철, 구리 및 코발트 등과 같이 생물체가 정상적인 생리 기능을 유지하기 위해 꼭 필요로 하는 필수중금속과 수은, 납, 카드뮴 등과 같이 환경공해물질로서 생체에 해로운 영향을 미치는 유해중금속으로 구분된다(1).

어패류가 환경오염에 의해 소량의 중금속에 장기간 노출되는 경우 체내로 흡수된 중금속은 체외로 빨리 배출되지 않고 중금속에 따라서 오랜 동안 잔류하면서 축적되어 질수 있고 먹이연쇄과정을 통해 최종적으로 사람에게 위해를 가져올 수 있어 식품위생상 심각한 문제를 일으킬 수 있다(2).

최근 우리나라 소비자들의 식품소비 패턴은 질적으로 급속한 변화를 보여 왔다. 주식인 쌀 소비의 둔화, 외식수요증가, 수산물을 비롯한 고단백질 식품, 과채류 등에 대한 지속적인 수요증가 현상이 뚜렷하게 나타나고 있다. 수산물의 경우 2001년 국민 1인당 공급량이 연간 43 kg 이상에 달했고, 전체 단백질 공급량의 18%와 동물성 단백질 공급량의 39%를 점하는 중요한 영양공급원이다. 수산물 소비는 소득 증대에 따라 증가추세를 보이고 있으며, 소비행태도 다양화, 고급화되는 추세이다. 1980년 이후 1인당 어패류와 해조류의 소비량은 매년 1.6%, 0.6%씩 증가하였으며, 가구당 식품소비지출에서 어패류가 차지하는 비중은 8%로 곡류와 육류 다음으로 높다(3). 또한 수산물은 영양학적으로 우수하고 최근 성인병 예방효과, 미역과 다시마의 중금속 흡수효과, 심장질환 예방·억제효과 등 질병의 예방 및 치료효과가 밝혀짐에 따라 향후 빠른 수요 증가가 예상되는 식품이다. 수산물은 우수한 단백질 공급원으로서 역할을 해왔으며, EPA(eicosapentaenoic acid), DHA(docosahexaenoic acid) 등의 불포화지방산, 필수아미노산, 무기질 등 필수영양소뿐만 아니라 타우린 등 다양한 기능성 성분이 다량 함유되어 있

는 훌륭한 식량자원으로 영양학적 가치가 높게 평가되고 있다(4). 또한 육류와 비교 시 성인병 예방 등에 좋은 건강식품으로 알려져 소비가 증가되고 있다. 하지만 2011년 일본 후쿠시마 원자력 발전소 폭발사고 이후 방사능 오염수 유출논란으로 수산물 소비에 대해 국민 불안이 증폭되어 후쿠시마 인근 수산물 수입을 전면 금지하기도 하였다. 또한 국내 연안 해역은 여러 가지 산업폐수와 도시하수의 유입으로 오염이 가속화 되고 최근에는 이로 인한 수산어패류의 오염문제가 크게 대두되고 있다. 인체에 유해한 중금속은 공기, 물, 식품 등의 다양한 경로에 의해서 축적되어 질 수 있다(5~6). 특히 수산물 중 어패류는 연안해역에서 유입된 중금속이 플랑크톤에 오염되어 생태계의 먹이 사슬을 통해 점진적으로 축적되고 이를 섭취함으로써 인체는 오염물질에 장기간 노출되어 진다. 수산물을 통해 인체로 유입되는 중금속 등의 오염물질은 직접적인 독성이 강할 뿐만 아니라 만성적으로 내분비계를 교란시키는 물질로 알려지면서 사람에게 건강상 유해한 영향을 미칠 우려가 있으므로 섭취시 그 위해성을 확인하고 관리할 필요가 있다. 또한 수입 수산물에 대한 유해물질 함유 등 불신이 높아 시민들에게 불안감을 해소하기 위해서라도 국산 및 수입 수산물에 대한 중금속 함유에 대한 정확한 분석이 필요할 것으로 생각되어진다. 따라서 본 연구는 2015년 강북지역에서 유통 되어진 국산 및 수입 수산물 중 어류, 연체류, 패류 및 피낭류에 함유된 납, 카드뮴, 수은의 함유량을 조사하고 JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive)(7)의 PTWI(provisional tolerable weekly intake)값과 비교하여 이를 통한 강북지역 유통 수산물의 섭취량에 대한 위험도를 평가하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 재료는 2015년 1월부터 12월까지 서울 강북지역 도매시장, 대형마트 및 재래시장에서 유통된 수산물이었다. 우리나라 국내산

228건, 수입 115건 총 343건의 수산물로써 어류 43종 200건, 패류 15종 64건, 두족류 4종 56건, 피낭류 3종 23건이었다. 실험에 사용한 재료는 식품공전(8)의 검체의 채취 및 취급방법에 따라 검체는 증류수로 깨끗이 세척하고 머리, 꼬리, 내장, 뼈, 비늘을 제거한 후 껍질을 포함한 근육부위를 취하였다.

2. 시약 및 기구

본 연구에 사용된 증류수는 MQ gradient (Millipore, Bedford, MA, USA)를 이용하여 18.2 mΩ 수준으로 정제하여 사용하였다. 모든 실험초자는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재질을 사용하였으며, PTFE(polytetrafluoroethylene) vessel은 10%(v/v) 질산에 24시간 보관한 후 초순수로 세척하여 사용하였다. 시료의 분해에 사용한 질산은 EP-S(Electronic grade, Dong Woo Fine Chem., Seoul, Korea)를 사용하였다. 또한 표준액은 혼합표준액(Multi-element Calibration Standard 2A) 10.0 µg/mL(Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 5% 질산에 희석하여 사용하였고, 수은 표준품(994 mg/L, Kanto Soka, Japan)을 0.001% L-cysteine에 희석하여 사용하였다.

시료의 균질화는 분쇄기(JAM 606, O.T wellbeing, Gyeonggi-do, Korea)를 사용한 후, Microwave Digestion System(MARS 5, CEM, Matthews, NC, USA)을 이용하여 분해하고 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Agilent 7500ce, Agilent, Tokyo, Japan)를 이용하여 시료 중 납과 카드뮴을 측정하였으며, 수은 함량은 Mercury Analyzer(MA-2, Nippon Instrument Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였다.

3. 시료의 전처리 및 기기분석

시료 채취는 수산물의 가식부를 초순수로 세척한 것을 분쇄기로 곱게 갈아 폴리에틸렌 필름에 밀봉포장 하여 사용하였다. 시료 2.0g를 마이크로 웨이브용 PTFE(polytetrafluoroethylene) vessel에 정밀히 달아 질산(70%) 12mL를 가한 후

Hood에서 16시간 방치하여 예비 분해하였다. Microwave Digestion System으로 1,200 W power에서 15분 동안 190℃까지 상승시킨 후 15분 동안 온도를 유지하여 분해하고 -20℃의 냉동실에서 2시간 방냉·탈기한 후 초순수를 가하여 여과 후 50 mL로 희석하여 시험용액으로 사용하였다. 시험용액 중 납과 카드뮴은 ICP-MS를 이용하여 측정하였으며, 기기분석 조건은 표 1과 같다. 수은은 분쇄한 시료 약 50 mg를 자동시료 주입기가 부착된 Mercury Analyzer를 사용하여 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)으로 측정하였고 수은 표준원액(MESS-3, National Research Council, Nova Scotia, Canada)을 5 µg/ml를 사용하여 증류수로 희석하여 사용하였다. 수은분석용 니켈보트는 사용하기 전 550℃ 회화로에서 1~2시간 가열한 후 냉각하였으며 분석시료 50 mg를 첨가제 M(Na₂CO₃+Ca(OH)₂)과 B(Al₂O₃)를 넣고 균질화된 시료를 취하였으며 기기조건은 표 2와 같다.

검량선은 혼합표준액 10.0 µg/mL를 5% 질산에 희석하여 0.5~1,000 µg/L로 조제하고 ICP-MS로 납과 카드뮴을 측정하여 검량선을 작성하였으며, 수은은 표준액을 0.001% L-cysteine에 희석 0~20 µg/kg로 조제하여 Mercury Analyzer로 측정하여 검량선을 작성하였다. 또한 반응의 표준편차와 검량선 기울기에 근거하여 다음과 같은 방법에 따라 검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)를 구하였다.

$$LOD=3 \times \frac{\text{Standard deviation of the blank}}{\text{The slope of the calibration curve}}$$

$$LOQ=10 \times \frac{\text{Standard deviation of the blank}}{\text{The slope of the calibration curve}}$$

4. 정확도 및 정밀도

납과 카드뮴의 분해효율과 측정감도를 비교하기 위하여 미국 표준과학기술원(National Institute of Standard Technology, NIST)에서 구입한 표준인증물질(certified reference material, CRM)인 NIST 1573a(Tomato leaves)와 Peach Leaves

(NIST CRM 1547)를 사용하여 분석시료와 동일하게 처리하고 ICP-MS와 Mercury Analyzer를 이용하여 측정된 뒤 회수율 및 변동계수(Coefficient of variation, %)를 구하여 분석법을 검증하고 분석결과의 신뢰성을 확인한 결과는 표 3과 같다.

Table 1. ICP-MS operating conditions and data acquisition parameters

Operation Condition	
Nebulizer	Quartz concentric(Micromist) 400 μ L/min
Spray chamber	Scott-type double-pass water cooled
Cell geometry	Octopole
Sampling cone	Nickel, 1.0 mm orifice
Skimmer cone	Nickel, 0.4 mm orifice
RF power	1400~1500W
Reflected power	< 10W
He mode(Collision cell mode)	
Plasma gas flow	15 L/min
Nebulizer gas flow	0.95~1.00 L/min
Auxiliary gas flow	0.99 L/min
He gas flow	3.5 mL/min
Expansion stage	2.0 mbar
Intermediate stage	$2.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mbar
Analyzer stage	$1.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mbar
Octopole bias	-18V
Quadrupole bias	-16V
Acquisition Parameters	
Mass range	2-260 a.m.u
Number of channels	500
Dwell time	300 ms
Number of sweeps	500
Total acquisition time	14.6400 s

Table 2. Mercury analyzer operating conditions

Parameter	Condition
Mode selector	Standard : 1, Sample : 2
Heating mode	Two available modes
Gas washing bottle	Buffer : H ₂ O = 1 : 1(v/v)
Flow meter	0.5 L/min
Sample heating furnace H1	Mode 1 : 600°C (2 min), Mode 2 : 800°C (4 min)
Decomposing furnace H2	Heated at 850°C
Mercury collector H3	About Heated at 700°C
Carrier gas	Purified dry air
Additive	Standard : unnecessary, Sample : B+S+B+M ¹⁾

1) M : Sodium carbonate anhydrous : Calcium hydroxide = 1 : 1(v/v) : B : Aluminium oxide anhydrous: S : Sample.

Table 3. LOD, LOQ, precision and recovery for 3 heavy metals analyzed

Metals	Reference Value	Found	Recovery (%)	Precision (CV%)	LOD	LOQ
	Mean ± SD(mg/kg)					
Pb	0.87 ± 0.03 ¹⁾	0.703 ± 0.021	80.9	2.9	0.079 µg/kg	0.264 µg/kg
Cd	1.52 ± 0.042 ²⁾	1.462 ± 0.005	96.2	0.3	0.003 µg/kg	0.009 µg/kg
Hg	0.034 ± 0.004 ²⁾	0.031 ± 0.003	100.0	4.7	0.017 mg/kg	0.057 mg/kg

1) Peach leaves Certified Reference Material(NIST1547)

2) Tomato leaves Certified Reference Material(NIST1573a)

LOD : limits of detection, LOQ : limits of quantification

5. 통계 분석

통계 분석은 SPSS 12.0 프로그램(SPSS, Inc., Chicago, IL, USA)을 사용하여 수산물 중 납, 카드뮴 및 수은의 잔류량 비교를 위하여 평균과 표준편차 등의 기술통계량을 산출하였다. 수산물 중 금속별, 원산지별 유의성은 독립표본 t-test로 분석하여 유의성($p < 0.05$)을 검증하였다.

6. 주간 또는 월간 잠정섭취 한계량 (PTWI 또는 PTMI)

평생 동안 섭취하여도 건강상 유해한 작용을 일으키지 않는다고 판단되는 체중 1kg당 주간(월간) 섭취 한계량으로서 국제식품규격위원회 산하 JECFA(FAO/WHO 합동식품첨가물전문가위원회)에서 안전성 평가를 거쳐 설정되어 있으며 표 4와 같다.

이를 토대로 수산물에 함유되어 있는 납, 카드뮴, 수은의 위해성 평가는 주간 섭취량 평가를 위해서 2014년 국민건강통계 국민건강영양조사 제6기(보건복지부, 질병관리본부) 결과보고서(ISSN

2005-3662, 11-1351159-000027-10) 중 어패류 1인 1일 평균 섭취량을 이용하여 주간섭취량을 산출하고 그 결과를 JECFA의 PTWI(provisional tolerable weekly intake)와 비교하여 상대위해도(%)를 평가하였다.

$$\text{중금속 섭취량}(\mu\text{g/kg bw/week}) = \frac{\text{중금속의 평균농도}(\mu\text{g/g}) \times \text{일일 섭취량}(\text{g/day}) \times \text{주}(7\text{day/week})}{\text{성인 평균체중}(\text{kg/bw})}$$

- 일일수산물 섭취량 : 어패류 49.3g/day(육수 제외, 국민건강영양조사 제6기, 2014. 보건복지부)
- 우리나라 국민의 평균 몸무게 : 63.5 kg(국가 기술표준원, 2014)

$$\text{PTWI 대비 상대 위해도}(\%) = \frac{\text{중금속 섭취량}(\mu\text{g/kg bw/week})}{\text{PTWI}(\mu\text{g/kg bw/week})} \times 100$$

Table 4. Comparison of PTWI or PTMI established by FAO/WHO

Metals	주간 또는 월간 잠정섭취한계량 (ug/kg bw/week, µg/kg bw/month)	최근 설정년도
Hg	4	2011
Pb	- 1)	2010
Cd	25*	2010

1) 납의 경우 2010년 PTWI 철회

* 카드뮴의 잠정섭취한계량 단위는 µg/kg bw/month임(PTMI)

결과 및 고찰

1. 검출한계 및 정량한계

납 및 카드뮴 분석을 위하여 혼합표준액(Multi-element Calibration Standard 2A) 10.0 μ g/mL(Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 5% 질산에 희석하여 0.5~1000 μ g/kg로 조제한 뒤 ICP-MS로 측정하여 검량선을 작성한 결과 0.999 이상의 정의 상관관계(r^2)를 보였으며, 수은은 표준액을 0.001% L-cysteine에 희석 0~20 μ g/kg로 조제하여 Mercury Analyzer로 측정하여 검량선을 작성한 결과 0.999 이상의 정의 상관관계(r^2)를 보였다. 표 3과 같이 납, 카드뮴 및 수은의 검출한계(Limit of detection, LOD)는 0.079 μ g/kg, 0.003 μ g/kg, 0.017 mg/kg이었고, 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 0.264 μ g/kg, 0.009 μ g/kg, 0.057 mg/kg이었다.

2. 정확도 및 정밀도

실험방법의 유효성을 검증하기 위하여 회수율에 따른 정확도 및 정밀도를 살펴본 결과는 표 3과 같다. 정확도를 확인하기 위하여 표준인증물질(certified reference material, CRM)인 Tomato Leaves(NIST 1573a)와 Peach Leaves(NIST CRM 1547)를 사용하여 분석시료와 동일하게 처리한 후 ICP-MS 및 Mercury Analyzer로 측정

하여 회수율을 구하였다. 그 결과 Tomato Leaves(NIST 1573a)의 카드뮴과 수은의 회수율은 96.2, 100.0%, Peach Leaves(NIST CRM 1547)에서 납의 회수율은 80.9%이었다. 또한 정밀도를 파악하기 위하여 변동계수(Coefficient of variation, %)를 구한 결과, Tomato Leaves(NIST 1573a)에서는 카드뮴과 수은이 각각 0.3, 4.7%, Peach Leaves(NIST CRM 1547)에서는 납이 2.9%이었다.

3. 수산물 중 납(mg/kg) 함유량

강북지역 유통 수산물 중 납의 함유량은 국내산 어류에서 0.003 \pm 0.038 mg/kg, 수입에서는 정량한계 이하였다. 두족류는 국내산이 0.011 \pm 0.060 mg/kg, 수입에서는 정량한계 이하였다. 패류에서의 납의 함량은 국내산이 0.013 \pm 0.090 mg/kg, 수입이 0.134 \pm 0.403 mg/kg이었고, 피낭류에서는 국내산이 정량한계 이하였다. 납의 전체 평균 함유량은 국내산이 0.006 \pm 0.053 mg/kg이었고, 수입 수산물에서는 0.022 \pm 0.168 mg/kg 이었다. 이는 김(9) 등의 다소어류의 중금속 평균농도 0.053 \pm 0.022 mg/kg 및 0.061 \pm 0.038 mg/kg 보다 모두 낮았다. P(10) 등의 인도 재래시장 유통 어패류 중금속 평균농도 0.07 mg/kg보다 낮게 검출되었으며, Sho(11) 등의 우리나라 어패류종의 미량 중금속 함량 0.29 mg/kg보다 낮은 분포를 보였다. Kim(12) 등의 유통중인 어류의 중금속 모니터링

Table 5. Concentration of Pb in domestic and imported seafood

Classification	N ¹⁾	Domestic		Imported	
		No. of Samples	Concentration of Pb	No. of Samples	Concentration of Pb
Fish	200	132	0.003 \pm 0.0382 (0 ~ 0.435)	68	N.D ³⁾
Cephalopod	56	28	0.011 \pm 0.060 (0 ~ 0.315)	28	N.D
Shell-fish	64	45	0.013 \pm 0.090 (0 ~ 0.607)	19	0.134 \pm 0.403 (0 ~ 1.361)
Tunicata	23	23	N.D	0	-
Total	343	228	0.006 \pm 0.053 (0 ~ 0.607)	115	0.022 \pm 0.168 (0 ~ 1.361)

1) Number of Samples, 2) Mean Value \pm SD. 3) Not Detected.

결과 0.023 mg/kg, Kwon(13) 등의 부산지역 유통 수산물의 중금속 실태조사 0.027 mg/kg보다 국내산은 비슷하였으나 수입은 낮았다. 식품공전 설정기준인 어류 0.5 mg/kg, 연체류·패류 2.0 mg/kg보다 국내산 및 수입 수산물 모두 낮은 것으로 나타났다. 국내산 어류, 두족류, 패류에서는 미량 검출되었으며 피낭류에서는 정량한계 이하로 나타났다. 수입 수산물에서는 어류, 두족류는 검출한계 이하였으며, 패류의 경우 수입이 국내산보다 높게 나타났다. 피낭류의 경우 국내산에서는 정량한계 이하였으며, 수입 유통되는 피낭류는 시중에 유통되지 않아 수거할 수 없어서 검사에서 제외되었다.

4. 수산물 중 카드뮴(mg/kg) 함유량

강북지역 유통 수산물 중 카드뮴의 함유량은 국내산 어류에서 0.002 ± 0.014 mg/kg, 수입에서는 0.001 ± 0.003 mg/kg이었다. 두족류에서는 국내산이 0.073 ± 0.254 mg/kg, 수입에서는 0.037 ± 0.076 mg/kg이었다. 패류에서는 국내산이 0.226 ± 0.458 mg/kg, 수입에서는 0.136 ± 0.193 mg/kg이었다. 피낭류에서는 국내산이 0.014 ± 0.013 mg/kg이었다. 카드뮴의 전체 평균 함유량은 국내산 0.056 ± 0.237 mg/kg이었고, 수입 수산물에서는 0.032 ± 0.098 mg/kg이었다. 이는 김(9) 등의 다

소비 어류의 중금속 농도 0.025 ± 0.021 mg/kg 및 0.027 ± 0.015 mg/kg 보다 다소 낮았다. Kim(12) 등의 유통중인 어류의 중금속 모니터링 0.017 mg/kg보다는 높았으며 Kwon(13) 등의 부산지역 유통 수산물의 중금속 실태조사 0.113 mg/kg 보다 낮았다. Ersoy와 Celika(14)의 지중해 지역 유통 수산물 중금속 농도 0.073 mg/kg 보다 낮은 결과를 보였다. 식품공전 설정기준인 어류 0.1(민물 및 회유어류)~0.2(해양어류)mg/kg, 연체류(내장포함 낙지 3.0)·패류 2.0 mg/kg 보다 국내산 및 수입 수산물 모두 낮은 것으로 나타났다.

5. 수산물 중 수은(mg/kg) 함유량

강북지역 유통 수산물 중 수은의 함유량은 국내산 어류에서 0.041 ± 0.063 mg/kg, 수입은 0.033 ± 0.053 mg/kg이었다, 국내산 두족류는 0.005 ± 0.025 mg/kg, 수입은 0.003 ± 0.014 mg/kg이었다. 국내산 패류는 정량한계 이하였으며, 수입에서는 0.005 ± 0.022 mg/kg이었다. 국내산 피낭류에서는 정량한계 이하였다. 수은의 전체 평균 함유량은 국내산 0.024 ± 0.052 mg/kg이었고, 수입 수산물에서는 0.021 ± 0.045 mg/kg이었다. 이는 김(9) 등의 다소비 어류의 중금속 농도 0.045 ± 0.022 mg/kg 및 0.041 ± 0.014 mg/kg 보다 낮았다. Kim(12) 등의 유통중인 어류의 중금속 모니터링

Table 6. Concentration of Cd circulated in domestic and imported seafood

Classification	N ¹⁾	Domestic		Imported	
		No. of Samples	Mean Value ± SD	No. of Samples	Mean Value ± SD
Fish	200	132	0.002 ± 0.014 ²⁾ (0 ~ 0.149)	68	0.001 ± 0.003 (0 ~ 0.014)
Cephalopod	56	28	0.073 ± 0.254 (0 ~ 1.346)	28	0.037 ± 0.076 (0 ~ 0.316)
Shell-fish	64	45	0.226 ± 0.458 (0 ~ 1.900)	19	0.136 ± 0.193 (0 ~ 0.765)
Tunicata	23	23	0.014 ± 0.013 (0 ~ 0.051)	0	-
Total	343	228	0.056 ± 0.237 (0 ~ 1.900)	115	0.032 ± 0.098 (0 ~ 0.765)

1) Number of Samples, 2) Mean Value ± SD.

0.068 mg/kg, P(10) 등의 인도 채래시장 유통 어패류 중금속 평균농도 0.05 mg/kg 보다 낮았으며, Kwon(13) 등의 부산지역 유통 수산물의 중금속 신타조사 0.056 mg/kg, 홍(15) 등의 다소비 보양식 민물어류 중금속 함량 0.057 mg/kg 보다 낮았다. 식품공전 설정기준인 어류 0.5 mg/kg, 연체류·패류 0.5 mg/kg보다 국내산 및 수입 수산물 모두 낮은 것으로 나타났다. 어종별로는 국내산 어류, 두족류가 수입보다 다소 높게 나타났으며, 국내산 패류 및 피낭류의 수은함량은 정량한계 미만이었다.

6. 수산물 중금속 위해성 평가

유해물질 중 관심도가 높은 중금속(납, 카드뮴, 수은)의 경우 최근 기존의 인체노출안전기준 보다 낮은 농도에서 인체유해영향을 보여 그 기준을 철회하거나 재설정하였는데, 납은 2010년 납의 인체노출안전기준인 잠정내용주간노출량(PTWI, provisional tolerable weekly intake) 25 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 를 역치에 대한 증거 부족으로 철회하였으며, 카드뮴의 경우 2010년에 기존의 PTWI 7 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 을 체내 반감기가 긴 이유로 잠정내용월간노출량(PTMI, provisional tolerable monthly intake) 25 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{month}$ 로 재평가하였다. 수은의 경우 기존의 총수은 PTWI 5 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 를 철회하고 메틸수은의 PTWI 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 와 무기수은 4 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 로 분리

설정하였다.

수산물 섭취를 통해 인체에 흡수되는 중금속에 대한 안전성 및 위해성을 평가하기 위해서 인체노출량의 경우 중금속 함유량과 수산물 일일섭취량을 바탕으로 산출하였으며 위해 여부는 세계보건기구(WHO)·유엔식량농업기구(FAO) 합동 식품첨가물 전문가위원회(JECFA)의 위해평가 기준으로 설정된 잠정주간섭취한계량(PTWI, 카드뮴의 경우 PTMI)와 비교 평가하였다.

본 연구에 사용된 수산물의 일일 평균섭취량은 국민건강영양조사 제6기 2차년도(ISSN 2005-3662, 11-1351159-000027-10, 2014)에는 1일 총 식품섭취량은 1,582g이었다. 2013년부터는 어패류, 해조류 등에서 육수 섭취량을 반영하여 일일 평균섭취량을 계산하였는데 멸치, 다시마 등은 육수를 만들 때 흔히 사용하는 식재료이며 육수를 내고 건더기를 버리는 경우에는 해당 식품을 섭취했다고 할 수 없어 어패류 섭취량 89.3g 중 육수를 제외한 49.3g으로 계산하였다. 평가대상 인구집단의 평균체중(63.5 kg)은 국가기술표준원 2014년 자료를 활용하였다. 이를 적용한 국내산 및 수입 수산물 중 납의 주간 인체 노출량은 각각 0.03, 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 로서 PTWI 25대비 각각 0.12%, 0.47%로 김(9) 등의 다소비 어류의 중금속 농도 및 위험평가 0.39%, 0.58% 보다 낮았으며, 카드뮴의 월간 노출량의 경우 1.30, 0.74 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{month}$ 로서 PTMI 25 대비 각각 5.21%,

Table 7. Concentration of Hg circulated in domestic and imported seafood

Classification	N ¹⁾	Domestic		Imported	
		No. of Samples		No. of Samples	
Fish	200	132	0.041 ± 0.063 ²⁾ (0 ~ 0.349)	68	0.033 ± 0.053 (0 ~ 0.258)
Cephalopod	56	28	0.005 ± 0.025 (0 ~ 0.131)	28	0.003 ± 0.014 (0 ~ 0.076)
Shell-fish	64	45	N.D ³⁾	19	0.005 ± 0.022 (0 ~ 0.095)
Tunicata	23	23	N.D	0	
Total	343	228	0.024 ± 0.052 (0 ~ 0.349)	115	0.021 ± 0.045 (0 ~ 0.258)

1) Number of Samples, 2) Mean Value ± SD. 3) Not Detected.

2.98%로 김(9) 등의 0.47%, 0.82% 보다 높았으며, 수은의 주간 인체 노출량은 각각 0.13, 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ 로서 PTWI 4 대비 각각 3.25%, 2.85% 수준으로 김(9) 등의 1.84%, 1.73% 보다 높았다. 또한 이(16) 등의 경기도내 유통 수산물의 중금속 함량 분석과 위해성평가 납 0.1~0.2%와 비슷하였으며, 카드뮴 1.0~3.1% 보다 높았으며, 수은 0.3~6.0% 보다 낮았다. 우리 국민에 의한 납, 카드뮴, 수은의 식이 섭취량은 미국, 일본 및 유럽국가 등 다른 외국의 여러 국가들과 비교해 볼 때 중위권에 속한다고 보고 하여 식품을 통한 위해 중금속 섭취량은 아직 안전한 수준이라고 하였다. 하지만 사람이 중금속을 섭취하는 경로는 공기, 물, 식품, 각종 환경오염 등으로 다양하며, 비록 식품을 통한 섭취량이 가장 높다고 할 수 있으나 일부 식품만을 대상으로 위해성 평가를 실시하여 그 결과를 발표하는 것 보다는 시민건강 보호를 위해 원재료 및 가공식품에 대한 지속적인 중금속 안전관리를 실시하고 유해오염물질 섭취량 및 식품별 오염도를 재평가하여 총섭취량 산출, 위해평가를 통해 식품 중 중금속 안전관리를 하여야 할 것으로 생각된다.

요 약

1. 본 연구에 사용된 시료는 2015년 1월부터 12월까지 서울 강북지역 도매시장, 대형마트 및 재래시장에서 유통된 수산물이었으며 우리나라 국내산 228건, 수입 115건 총 343건의 수산물로써 어류 43종 200건, 패류 15종 64건, 두족류 4종 56건, 피낭류 3종 23건이었다.
2. 중금속 중 납, 카드뮴 및 수은의 검출한계 (Limit of detection, LOD)는 $0.079\mu\text{g}/\text{kg}$, $0.003\mu\text{g}/\text{kg}$, $0.017\text{g}/\text{kg}$ 이었고, 정량한계 (Limit of quantitation, LOQ)는 $0.264\mu\text{g}/\text{kg}$, $0.009\mu\text{g}/\text{kg}$, $0.057\text{g}/\text{kg}$ 이었다.
3. 중금속별 회수율은 납이 80.9%이었으며, 카드뮴과 수은이 96.2%, 100.0%이었다. 정밀도 파악을 위한 변동계수(Coefficient of variation, %)는 납이 2.9%, 카드뮴과 수은

이 각각 0.3%, 4.7%이었다.

4. 유통 국내산 수산물에서의 납의 평균 함량은 $0.006\text{mg}/\text{kg}$ 이었고, 수입에서는 $0.022\text{mg}/\text{kg}$ 이었다. 국내산에서의 카드뮴의 평균 함량은 $0.056\text{mg}/\text{kg}$ 이었고, 수입에서는 $0.032\text{mg}/\text{kg}$ 이었다. 국내산에서의 수은 평균 함량은 $0.024\text{mg}/\text{kg}$ 이었고, 수입에서는 $0.021\text{mg}/\text{kg}$ 이었다.
5. 강북지역 유통 수산물에서 섭취되는 중금속 함량을 FAO/WHO에서 설정된 잠정주간섭취허용량 PTWI 또는 PTMI로 위해성을 평가한 결과 국내산 및 수입 수산물 중 납은 각각 0.12%, 0.47%, 카드뮴은 각각 5.21%, 2.98%, 수은의 경우는 각각 3.25%, 2.85% 수준으로 나타났다.
6. 본 유통 수산물의 중금속 함량 조사 대상 수입 수산물 115건 중 71건이 중국산으로 전체의 62.0% 차지하였으며 국내산 및 수입 수산물과의 유해 중금속 함량에는 유의성이 없었다. 이는 서해 공해상 인근지역에서 조업이 이루어 질 경우 국내산 수산물과 수입 수산물, 특히 중국산 수입 수산물의 정확한 원산지 규명이 선행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Rashed MN : Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. Environ. Int., 27:27~33, 2001.
2. Mok, JS, Lee, DS, Yoon, HD, Park, HY, Kim, YK and Wi, CH : Proximate composition and nutritional evaluation of fisheries products from the Korean coast. J. Korean Fish Soc., 40:259~268, 2007.
3. 한국소비자원 : 수산물 안전성 실태조사, 시중 유통 패류를 중심으로. KCA보고서, 2011.
4. Kwon, JH : A Study on Intake Frequency and Preference of Marine Products by Korean adults. 울산대학교 교육대학원 석사논문. p.1~5, 2014.

5. 이서래, 이미경 : 국내식품의 중금속 오염과 위해성 분석. 한국식품위생안전성학회지, 16(4): 324~332, 2001.
6. USFDA : Guidance Document for Cadmium in Shellfish. p.1~44, 1993.
7. [http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chem.the 79th JECFA](http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chem.the%2079th%20JECFA)(June 2014).
8. 식품의약품안전처, 식품공전, 2014.
9. 김기현 : 다소비 어류의 중금속 농도 및 위험 평가. 경상대학교 석사학위논문, 2014.
10. Sivaperumal, P, Sankar, TV and Nair, P.G : Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. Food Chemistry, 102:612~620, 2007.
11. Sho, YS, Kim, JS, Chung, SY, Kim, HY and Hong, MK : Trace Metal Contents in Fishes and Shellfishes and Their Safety Evaluations. 29(4):549~554, 2000.
12. Kim, HY, Kim, JC, Kim, SY, Lee, JH, Jang, YM, Lee, MS, Park, JS and Lee, KH : Monitoring of heavy metals in fishes in Korea. Korean J. Food Sci. Technol., 39:353~359, 2007.
13. Kwon, HD, Kim, BJ, Park, SH, Lee, JY, Park, SH, Park, MJ and Lee MO : Research on the Harmful Heavy Metals of Seafood in the Busan Area. The Annal Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment. 20(1):44~52, 2010.
14. Ersoy B and Celika M : The essential and toxic elements in tissues of six commercial demersal fish from Eastern Mediterranean Sea. Food Chem Toxicol., 48:1377~1382, 2010.
15. 홍미선, 윤용태, 최희진, 이혜진, 박성규, 김무상, 정권 : 다소비 보양식 민물어류의 중금속 함량 및 위해도 평가. 서울특별시보건환경연구원보, 51:99~107, 2015.
16. 이병훈 : 경기도내 유통 수산물의 중금속 함량 분석과 위해성평가. 아주대학교 석사학위논문, 2012.