

국내 채소류의 질산염 함량 분석

정소영[†] · 소유섭 · 김미혜 · 원경풍 · 홍무기

식품의약품안전청 식품평가부

Analysis of Nitrate Contents of Some Vegetables Grown in Korea

So-Yong Chung[†], You-Sub Sho, Meehye Kim, Kyoung-Poong Won and Moo-ki Hong

Dept. of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

Abstract

Nitrate is taken up from the soil by plants for protein synthesis and present in vegetables as a natural component and/or contaminant. The objective of this study was to estimate nitrate(NO_3^-) contents of some vegetables(Chinese cabbage, radish, lettuce, spinach) which were produced in Korea and to provide a scientific basis for the evaluation of risk to public health arising from dietary exposure to nitrate. A total of 400 samples were analysed for nitrate contents using our ion chromatography. From the results, in general, nitrate levels in vegetables produced by 2 harvest seasons were not different. The minimum, maximum and mean values of nitrate were 311, 5522 and 2788 for spinach; 542, 4484 and 2287 for lettuce; 273, 4151 and 1551 for radish; 362, 3015 and 1498(mg/kg) for Chinese cabbage. Nitrate contents of vegetables grown in Korea were similar to those of vegetables grown in other countries.

Key words: nitrate, vegetables, contaminant

서 론

질산염은 식물이 생육하는 토양과 영양분을 공급하는 물등 자연계에 널리 존재하며(1-3), 식물은 성장발육에 반드시 필요한 성분인 질소(N)를 질산염(NO_3^-)을 통해 공급받는다. 식물체내의 질산염 잔류량(집적량)은 질소 고정화과정의 진행정도와 고정화된 질소의 대사과정에 의하여 좌우되고 또한 식물의 품종, 종류, 부위, 토양비옥도, 온도, 강수량, 일조량, 온실 또는 야외 등 재배환경에 따라 그 수준의 차이가 크다(4-6). 대부분 문헌에 의하면 식품에 정상적으로 존재하는 수준의 질산염은 독성이 없다고 하였고(7-11), *in vivo*에서 섭취된 질산염의 독성은 일부 환원된 아질산염에 의한 청색증과 발암성인 니트로사민 생성에 대한 학설이 있으나 이러한 반응은 특정조건 하에서 발생할 가능성이 있다는 학설이 있을 뿐 실제 임상연구를 통하여 체내에서 이 반응이 어느 정도 진행되는지는 밝혀지지 않았다(10-12). 또한 채소는 인간이 섭취하는 질산염의 가장 큰 공급원(85%)임에도 불구하고 채소의 다량섭취가 암발생, 특히, 위암발생을 감소시킨다는 사실을 보고하는 논문들이 다수 있다(13-16).

질산염과다 섭취로 인한 영유아의 청색증 발병에는 분유를 먹을 때 사용한 물에 질산염이 과다 함유되어 발생한 것으로 영유아의 장내 pH가 5~7로 성인에 비해 높기

때문에 아질산으로의 환원이 쉽게 일어났기 때문이나, 채소류의 섭취로 질산염이 유입된 것은 아니었다. 따라서 채소류를 통한 질산염 위해발생의 가능성은 희박하다고 알려져 있다(4,12-14,17).

현재 채소류중의 질산염에 대해서는 Codex, 미국, 일본 등 대다수 국가에서 그 잔류량을 규제하고 있지 않으나 EU 국가는 통상마찰 등을 이유로 채소류중 상치, 시금치는 질산염 단일기준을 설정하였고 우리나라에서도 최근 채소류에 존재하는 질산염의 안전성에 대한 문제가 일부 언론에 보도되면서 채소류의 질산염 기준설정에 대한 요구가 제기되고 있으나 전국적인 모니터링 자료가 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 국민이 많이 섭취하는 채소류의 질산염 함량을 조사하여 잔류실태를 파악하고 외국의 모니터링 자료와 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

우리나라 전국에서 생산된 채소류 4종(배추, 무, 상치, 시금치)을 96년 2월에서 11월 사이에 재배시기(동절기, 하절기)에 따라 구분하여 총 400건을 시료로 채취한 후 일정량을 시료로 사용하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

시약

질산염 분석에 사용된 시약은 분석용 특급시약을 사용하였고, 증류수는 재증류후 이온을 제거시킨 탈이온수를 사용하였다.

200mM 붕산나트륨용액은 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 19.2g을 증류수를 가하여 1,000ml로 하였고, 질산염(NO_3^-) 표준원액은 KNO_3 1.631g을 정확히 달아 1L 용량플라스크에 넣고 증류수를 가하여 1,000ml(NO_3^- 1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)로 정용한 것을 냉장고에 보관하면서 검량선용 표준 용액조제시 일정량을 취하여 200mM 붕산나트륨 용액으로 정용하여 사용하였다.

측정기기

채소중의 질산염을 분석하기 위하여 자동시료주입장치(AS40, automated sampler, USA)가 장착된 ion chromatograph(Dionex 500, USA)를 사용하였으며, 기기 조건은 Table 1과 같고 질산염(NO_3^-) 표준용액과 시료중 질산염을 분리한 대표적 크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

Ion Chromatography(IC)에 의한 질산염 분석

채소류의 질산염에 대한 시료 전처리방법은 EC 모니터링 방법(18), 벨기에의 모니터링 방법(19) 등에 따라 가식부위를 선별한 후 세절하여 Sumiko 등(20)의 방법에 따라 Fig. 2와 같이 시료를 전처리한 후 IC로 질산염(NO_3^-) 함량을 측정하였다. 즉 세절한 시료 10g을 취하여 80°C로 가온한 붕산나트륨용액 약 50ml를 가한 후 Homogenizer(HG92G, Taitec, Japan)로 균질화시킨다. 여기에 붕산나트륨용액을 가해 총 100ml로 한 후 수욕조(80°C, 15분)에서 열처리한 후 곧바로 냉각하고 여과지로 여과하였다. 여과액은 On Guard RP 카트리지를 통과시켜 처음 액은 버리고 나머지 액은 IC 측정용 시료로 하였다.

통계분석

질산염 분석결과는 ANOVA분석을 수행한 후 채소종류별 그룹간 유의성 검증을 위해 Duncan방법을 사용하여 재배시기별 질산염함량의 차이는 T-test를 사용하였다($p < 0.05$). 사용된 통계 프로그램은 SAS(statistical anal

Table 1. Operating parameters of ion chromatography for determination of nitrate(NO_3^-) contents

Column	IonPac AG4 4 ϕ ×50mm+IonPac AS4A 4 ϕ ×250mm
Eluent solution	1.8mM Na_2CO_3 +1.7mM NaHCO_3 (pH 10.5)
Detector	Conductivity
Conductivity sensitivity	30 μs
Injection volume	20 μl
Flow rate	2.0ml/min

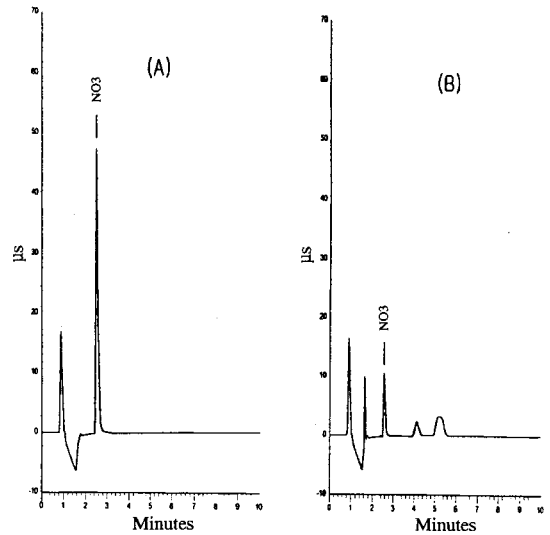


Fig. 1. Chromatogram of NO_3^- for standard(A) and Chinese cabbage sample(B) by IC.

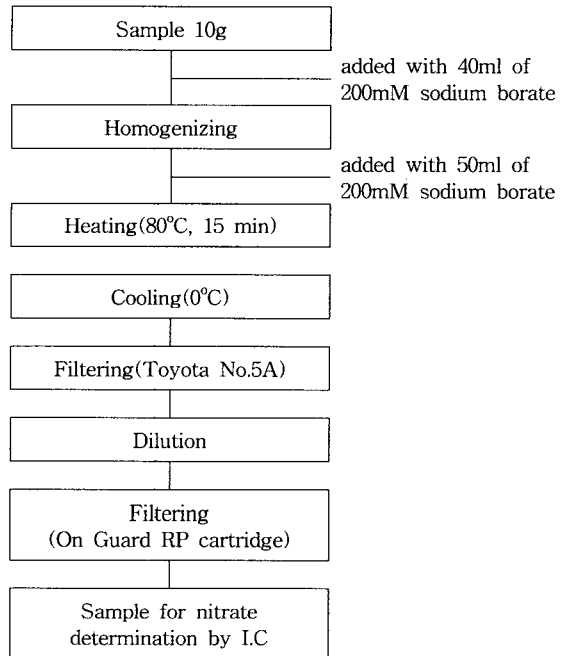


Fig. 2. Schematic diagram of sample preparation for determination of NO_3^- in vegetables.

ysis system)를 이용하였다.

질산염 회수율 측정

질산염의 회수율 측정은 표준 물질 첨가 방법에 따라 농도를 알고 있는 채소에 질산염표준용액을 1000mg/kg 되게 첨가하여 시료 전처리 후 IC로 분석 정량한 결과로 나타내었다.

결과 및 고찰

국내산 채소류중 질산염 함유량

재배 시기를 구분하지 않고 전체 채소류의 질산염 함량 및 회수율을 종합하면 Table 2와 같다. 채소류중 질산염 함량은 시금치, 상치, 무, 배추 순으로 높았으나 동일채소 내에서도 함량의 차이가 커서 각 채소의 표준편차는 평균치의 35.0~44.2%였으며 회수율은 98~105%였다.

문헌(10)에 의하면 채소류의 질산염 함량은 1~10000 mg/kg까지 다양하며 이 함량수준은 채소의 종류, 품종 등 유전적 요소와 산지, 재배, 저장조건 등 환경적 요소에 따라 영향을 받는다. 일반적으로 생육에 필요한 질산염 집적량도 채소마다 다르고 같은 채소라도 부위에 따라 차이가 크며 특히 녹황색 채소의 질산염 함량이 높다고 보고되어 있다(2,5,14). 또한 문헌에 의하면 채소류의 종류에 따른 질산염 함량의 전형적인 범위는 오이, 토마토 등은

저수준(500mg/kg이하), 양상치, 셀러리 등은 중수준(500~2000mg/kg)으로 상치, 시금치, 무, 배추 등은 고수준(2000~5000mg/kg)으로 분류되어 있는데(21), 본 연구결과 우리나라 배추, 무는 중수준, 상치, 시금치는 고수준군으로 분류될 수 있다.

재배시기별 채소류의 질산염 함량

채소류의 재배시기(동절기, 하절기)에 따라 질산염 함량을 비교하면 Table 3과 같다.

표에서 보는 바와 같이 동절기와 하절기에 재배된 채소류의 질산염 함량은 유의적인 차이가 나타나지 않았다.

유럽에서 조사된 보고들(21)에 의하면 동절기에는 일조량이 적어 대체적으로 하절기보다 질산염 함량이 높다고 하였으나 본 조사에서는 그 경향이 나타나지 않았다.

해외 모니터링 결과와의 비교

본 조사결과를 외국의 모니터링 결과와 비교하면 Table 4와 같다.

우리나라 채소류의 질산염 함량은 외국의 모니터링 결과와 비교하여 대체로 유사하거나 낮은 수준으로 나타났다.

최근 EU 7개국가에서 수행된 채소류의 모니터링 결과를 종합한 자료(2)에 의하면 상치의 평균 질산염 함량은 907~4674mg/kg, 시금치의 평균 함량은 390~3383mg/kg로 채소종류별로 각 나라마다 평균 질산염 함량차이가 큼을 볼 수 있다. 개별국가들의 모니터링 자료를 보면 일본(3)은 배추, 무우의 질산염 함량이 낮고 상치, 시금치의 질

Table 2. Contents of nitrate in various vegetables and recoveries (unit: mg/kg)

Vegetables	Mean ± SD ¹⁾	Min.	Max.
Chinese cabbage	1,498 ± 525 ^{2b)}	362	3,015
Radish	1,551 ± 681 ^{c)}	273	4,151
Lettuce	2,287 ± 952 ^{b)}	542	4,484
Spinach	2,788 ± 1,231 ^{a)}	311	5,522

¹⁾Values are mean ± S.D.(n=100) and ranges(minimum and maximum).

²⁾In each column, different alphabets in superscript show statistically significant difference(p<0.05).

Table 3. Contents of nitrate in vegetables by season (unit: mg/kg)

Vegetables	Winter(November-March)			Summer(April-October)		
	Mean ± SD ¹⁾	Min	Max	Mean ± SD	Min	Max
Chinese cabbage	1,398 ± 472 ^{2b)}	372	2,872	1,598 ± 559 ^{a)}	362	3,015
Radish	1,604 ± 646 ^{a)}	679	4,151	1,498 ± 716 ^{a)}	273	2,721
Lettuce	2,379 ± 824 ^{a)}	609	4,484	2,195 ± 1,065 ^{a)}	542	4,402
Spinach	2,588 ± 1,207 ^{a)}	311	5,215	2,987 ± 1,234 ^{a)}	431	5,522

¹⁾Values are means ± S.D.(n=50) and ranges(minimum and maximum).

²⁾In each row, different alphabets in superscript show statistically significant difference(p<0.05).

Table 4. Nitrate monitoring results of many countries¹⁾ (unit: mg/kg)

Vegetables	Korea		Japan ³⁾		Belgium ¹⁹⁾		England ²²⁾		Germany ¹³⁾		EU ²⁾	
	No.	Mean (min-max)	No.	Mean	No.	Mean	No.	Mean	No.	Mean (min-max)	No.	Mean
Chinese cabbage	100	1,498 (362-3,015)	9	1,040	-	-	-	-	-	3,100	-	-
Radish	100	1,551 (273-4,151)	12	1,060	90	2,136	7	(583-4,172)	-	(780-2,400)	-	1,100-1,510
Lettuce	100	2,287 (542-4,484)	3	5,360	112	2,782	589	(240-5,628)	-	(750-5,500)	-	907-4,674
Spinach	100	2,788 (311-5,522)	9	3,560	72	2,297	147	(225-4,121)	-	(900-5,400)	-	390-3,383

¹⁾Subscript numbers represent reference numbers.

산염 함량이 높게 나타났으나 시료건수가 작아서 평균값만으로 우리나라와 비교하기는 어렵다. 벨기에의 모니터링 결과(19)는 시료건수가 우리나라와 비슷한데 조사결과 무, 상치는 우리나라보다 높게, 시금치는 우리나라보다 낮게 나타났으며, 영국의 모니터링 결과(22)는 우리나라와 비슷한 수준이었다.

본 연구에서 조사된 국내채소류의 질산염 평균 함량은 배추 1498mg/kg, 무 1551mg/kg, 상치 2287mg/kg, 시금치 2788mg/kg으로 위해의 우려성은 없는 것으로 생각되나, 우리나라 국민의 채소섭취량이 다른 나라에 비해 높은 수준임을 감안하면 지속적인 모니터링을 수행하여 추이변화를 파악할 필요가 있다고 판단된다.

요 약

질산염은 토양으로부터 식물에 흡수되어 단백질합성에 이용되는 필수성분이나 그 안전성에 대하여 논란이 되고 있다. 본 연구에서는 우리나라에서 생산되는 채소류의 질산염(NO_3^-) 함량을 조사하여 잔류상태를 파악하고 외국의 모니터링 자료와 비교 평가하고자 하였다. 전국에서 생산되는 배추, 무, 상치, 시금치를 재배시기에 따라 각각 100건씩 총 400건을 채취, ion chromatography를 이용하여 질산염 함량을 측정하였다. 조사결과 재배시기에 따른 채소류의 질산염함량은 유의적인 차이가 없었으며, 채소종류별 질산염 함량은 시금치 311~5522(평균 2788 mg/kg), 상치 542~4484(평균 2287mg/kg), 무 273~4151(평균 1551mg/kg), 배추 362~3015(평균 1498mg/kg) 순으로 높게 나타났다. 따라서 국내 채소류의 질산염 함량은 외국의 모니터링 결과와 유사하거나 낮은 수준으로, 국내 채소류의 질산염은 식물에 정상적으로 존재하는 함량으로 건강에 위해가 없는 것으로 판단된다.

문 헌

1. Ensminger, A. H., Ensminger, N. E., Konlande, J. E. and Robson, J. R. K. : *Foods & Nutrition Encyclopedia* 2nd ed., CRC Press, London, Vol. 2, pp.1596-1601(1994)
2. European Commission Scientific Committee for Food : Opinion on nitrate and nitrite. Annex 4 To Document III/5611/95, pp.1-20(1995)
3. Sumiko, T., Masako, K., Yukihiro, M., Tadashi, S., Noboru, K., Kazuko, W., Sachiko, U., Shigeaki, I., Kazuya, F., Hiroshi, S. and Yoshio, I. : Naturally occurring of nitrite and nitrate existing in various raw and processed foods. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **34**, 294-313(1993)
4. Walker, R. : Naturally occurring nitrate/nitrite in food. *J. Sci. Fd. Agric.*, **26**, 1735-1742(1975)
5. Blomzandstra, M. : Nitrate accumulation in vegetables and its relationship to quality. *Ann. appl. Biol.*, **115**, 553-561(1989)
6. Huarte-Mendicoa, J. C., Astiasaran, I. and Bello, J. : Nitrate and nitrite levels in fresh and frozen broccoli. Effect of freezing and cooking. *Food Chem.*, **58**, 39-42(1997)
7. Fan, A. M., Willhite, C. C. and Book, S. A. : Evaluation of the drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **7**, 135-148(1987)
8. Swann, P. F. : The toxicology of nitrate, nitrite, and N-nitroso compounds. *J. Sci. Fd. Agric.*, **26**, 1761-1770(1975)
9. Concon, J. M. : *Food toxicology*. Part B : Contaminants and additives. Marcel dekker, INC., New York and Basel, pp.1089-1095(1988)
10. WHO : Evaluation of certain food additives and contaminants. 44th report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series No. 859, pp.29-35(1995)
11. Walker, R. : Nitrates and N-nitrosocompounds : A review of the occurrence in food diet and the toxicological implications. *Food Addit. Contam.*, **7**, 717-768(1990)
12. Laitinen, S., Virtanen, S. M., Rasanen, L. and Penttilag, P. L. : Calculated dietary intakes of nitrate and nitrite by young Finns. *Food Addit. Contam.*, **10**, 469-477(1993)
13. Gangolli, S. D., van den Brandt, P. A., Feron, V. J., Janzowsky, C., Koeman, J. H., Speijers, G. J. A., Spiegelhalter, B., Walker, R. and Wishnok, J. S. : Assessment of nitrate, nitrite and N-nitrosocompounds. *European J. Pharmacol., Environmental Toxicol. Pharmacol. Section*, **292**, 1-38(1994)
14. Schuddeboom, L. J. : *Nitrates and nitrites in foodstuffs*. Council of Europe press, Belgium, pp.53-63(1993)
15. Block, G. and Langseth, L. : Antioxidant vitamins and disease prevention. *Food Technol.*, **7**, 80-84(1994)
16. Steinmetz, K. A. and Potter, J. D. : Vegetables, fruit and cancer. I. Epidemiology, and II. Mechanisms. *Cancer Causes and Control*, **2**, 325-357, 427-442(1991)
17. WHO : Nitrates, nitrites and N-nitroso compounds. *Environmental Health Criteria*, **5**, 1-7(1978)
18. Agreed Commission Working Group, Guideline for laboratories carrying out the determination of nitrate in lettuce and spinach. VI 4800/96: European Commission (1997)
19. Dejonckheere, W., Steurbaut, W., Drieghe, S., Verstraeten, R. and Braeckman, H. : Nitrate in food commodities of vegetable origin and the total diet in belgium(1992-1993). *Microbiologie Aliments Nutrition*, **12**, 359-370(1994)
20. Sumiko, T., Tadashi, S., Masumi, E., Katuhiko, I., Katutoshi, S. and Yoshio, I. : Preparation of sample solution for determination of nitrate and nitrite in various foods by colorimetry and ion chromatography. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **34**, 161-167(1993)
21. Scharpf, H. C. : Nutrient influences on the nitrate content of vegetables. Proceeding of the Fertiliser Soc. Meeting, London, Dec 19, Greenhill House Thorpewood, Peterborough PE3 6GF, pp.3-9(1991)
22. MAFF : Nitrate in vegetables. Food Surveillance Paper Number 91, The Stationery Office(1996)