J. Fd Hyg. Safety 17(2), 101–105 (2002)

채소류와 과실류 중의 질산염 및 아질산염의 함량

신정혜 · 강민정 · 양승미 · 김형식 · 성낙주†
경상대학교 식품영양학과

Contents of Nitrate and Nitrite in Vegetables and Fruits

Jung-Hye Shin, Min-Jung kang, Seung-Mi Yang, Hyung-Sik Kim and Nak-Ju Sung†
Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

ABSTRACT – A total of 53 vegetables and fruits, consisting of 23 leaf vegeatables, 4 fruits vegetables, 4 edible roots, 7 spice vegetables and 15 fruits were analyzed for contents of nitrate and nitrite by Ion chromatography. Nitrite was detected 10 of 23 kinds of leaf vegetables, which was dominant in lettuce by average 349.9 mg/kg. Nitrate contents of leaf vegetables were average 578.3 mg/kg, 415.7 mg/kg, 348.6 mg/kg in wild plant, mustard leaf and chinese vegetable, respectively. Nitrite was not detected in fruits vegetables and rootcrops but the nitrate contents were abundant and the highest in squash(average, 86.2 mg/kg) and radish(average, 297.5 mg/kg), respectively. In spice vegetables, nitrite contents were from 0 to 29.8 mg/kg, but not detected in garlic. In welsh onion, its nitrite were higher in small type than large type, while nitrate contents were higher 3 times in the latter. Nitrate contents of fruits were lower in apple(average, 0.5 mg/kg) and higher in plum(average, 76.6 mg/kg) than other samples.

Key words □ Nitrate, Nitrite, vegetables, fruits, Ion chromatography

1973년 질산염을 함유한 식품이 인체에 독성이 있다는 최초의 보고[1]로 인해 질산염 및 아질산염의 급원과 이에 따른 질환과의 상관관계에 대하여 관심을 갖기에 이르렀다. 섭취된 질산염은 소장 상부에서 쉽게 흡수되며 체액과 함께 빠르게 균형을 이루며 1~3시간 이내에 혈액, 침, 뇨에서 최고치에 이르고, 섭취량에 관계없이 경구적으로 섭취된 질산염의 65~70%가 뇨로 배설된다[2].

질산염의 섭취에 영향을 받는 대표적 증상은 유아에 있어 메트헤모글로빈혈증으로 경미한 경우는 설사와 산성증의 징후로 나타나지만 비독성의 질산염이 환원되어 아질산염이 되면 독성이 증가하게 된다. 섭취된 질산염은 주로 구강이나 위장관 상부의 세균에 의해 40~50%가 아질산염으로 환원된 후 흡수되어 혈관으로 유입되면 헤모글로빈과 반응하여 메트헤모글로빈을 형성하게 되는데 이때 메트헤모글로빈의 양이 많아지면 산소운반능이 저하되며, 그 정도에 따라 무기력, 구토, 설사 및 청색증과 무산소혈증을 일으키게 된다[2~6]. 질산염 및 아질산염의 또 다른 주요 독성은 이들이 체내에서 아민류와 반응할 경우 강력한 발암성 물질인 N-nitrosamine(NA)의 생성 가능성이 높으며, 또 이들로부터 유도된 각종 니트로화 물질은 중성의 pH 조건에서도 NA를 형성하며, *Escherichia coli* lipopolysaccharide의 존재시 이 반응은 더욱 촉진된다[2,7].

질산염과 아질산염의 주요 급원으로는 음용수, 염지가공품, 채소 및 과일류를 들 수 있다. 음용수는 환경오염으로 인해 대기, 하천수 등의 질산염이 지하수로 유입되어 오염되는데 1,320 ppm까지 검출되었다는 보고도 있다[8]. 그러나 햄, 소시지 및 베이컨 등의 육가공품들은 육색의 고정이나 저장에서 야기되는 냄새 억제를 위한 항산화작용, *Clostridium botulinum*에 의한 독소 생성의 방지 등을 위하여 질산염이나 아질산염을 인위적으로 첨가하고 있다[9]. 채소 및 과실류에 존재하는 질산염은 작물의 생육과 수량 증대에 가장 중요한 필수원소의 하나로서 다수확을 위해 사용되는 질소비료의 과다시비, 시설재배를 통한 일조량의 부족 등으로 인하여 작물의 가식부내에 축적되기 때문이다[10]. 서양채소를 대상으로 분석한 결과에 의하면 종간에 다소간 차이가 있기는 하나 질소시비량이 증가함에 따라 야채의 질산염 함량이 증가하며 식물체내의 질산염 축적량은 대채로 과채류에 비해 근채류나 엽채류에 높은데 특히 우리나라 주요 채소인 무, 배추 등이 대단히 높아 배추의 경우 질소시비량이 증가할수록 질산염의 축적량이 130배까지 증가한다고 보고되어 있다[9,11].

우리나라는 채식을 주로하고 있어 일일 채소 소비량이 세계 제 1위로서[12] 채소로부터 섭취된 량이 전체 섭취량의 84.1~85.8%로써 WHO의 1일 질산염 섭취 허용기준치보다

†Author to whom correspondence should be addressed.

1.9～3.7배나 높아[13] 질산염의 주요 급원으로 지적되고 있다. 이에 본 연구에서는 Ion-Chromatography(IC)를 이용하여 질산염 및 아질산염의 주요 급원인 각종 채소류 및 과실류에서 이들의 함량을 분석하였다.

재료 및 실험

실험재료

채소류 37종 263점 및 과실류 15종 71점을 2월부터 6월 사이에 경남 진주시 일원의 재래시장 및 대형 슈퍼마켓에서 구입하여 흐르는 물에 세척하고 물기를 제거한 후 실험에 사용하였다.

실험방법

Kamn 등[14]의 방법을 개선한 오 등[15]의 방법에 따라 시료에 탈이온수를 가하여 혼합·마쇄하여 100 ml로 정용하고 80°C의 항온수조에 20분간 방치한 후 membrane filter (0.25 μm)로 여과한 여액을 IC에 주입하여 Table 1과 같은 조건에서 질산염 및 아질산염을 분석하였다. 동일한 조건에서 표준물질을 농도별로 주입하여 얻은 표준검량곡선으로부터 정량하였고 표준물질과의 co-injection을 통하여 확인·동정하였다.

Table 1. Conditions of Ion Chromatography for nitrate and nitrite analysis in vegetables and fruits

Items	Conditions
Ion chromatography	DIONEX-120
Column	Ion Pac AS4A-SC 4mm
Detector	Conductivity detector
Eluents	1.7 mM $NaCO_3$/1.8mM $NaHCO_3$
Flow rate	1.7 ml/min
Injection volumn	50 μl

결과 및 고찰

엽채류 23종, 과채류 4종, 근채류 4종, 향신채소류 7종 및 과실류 15종의 질산염 및 아질산염의 분석결과는 각각 Table 2～6과 같다.

엽채류에서 아질산염은 총 10종에서 검출 되었으며, 재래종 상치가 불검출에서 4.2 mg/kg, 평균 0.6 mg/kg으로 가장

Table 2. The contents of nitrate and nitrite in the leaf vegetables

Vegetables	Number of sample	Nitrite(mg/kg)		Nitrate(mg/kg)	
		range	average	range	average
Mustard leaf	5	–	–	44.3 ~ 983.2	415.7
Perilla leaf	8	–	–	0.2 ~ 299.1	129.2
Sedum	3	–	–	1.6 ~ 116.0	50.1
Aralia shoots	2	ND ~ 3.4	1.7	96.1 ~ 115.7	105.9
Bamboo shoot	2	–	–	1.6 ~ 2.5	2.1
Leek	6	ND ~ 13.2	2.6	1.0 ~ 63.7	23.6
Cabbage	10	ND ~ 4.6	2.5	1.8 ~ 55.2	24.4
Chinese cabbage	16	–	–	17.4 ~ 84.3	51.9
Native lettuce	7	ND ~ 4.2	0.6	1.1 ~ 500.7	177.6
Improved lettuce	4	156.2 ~ 545.2	349.9	0.6 ~ 34.8	38.3
Head lettuce	5	ND ~ 119.1	51.4	1.0 ~ 117.2	54.1
Mugwort	8	–	–	2.4 ~ 348.3	157.6
Crown daisy	6	–	–	78.7 ~ 272.5	133.8
Leafy radish	6	–	–	7.9 ~ 326.9	132.5
Celery	5	–	–	ND ~ 1.5	0.7
Chinese vegetable	10	ND ~ 596.2	81.5	0.3 ~ 923.6	348.6
Chicory	5	ND ~ 503.4	202.9	0.5 ~ 764.9	174.0
Kale	9	ND ~ 74.6	30.5	1.3 ~ 510.7	161.5
Parsley	8	–	–	1.7 ~ 361.6	158.5
Green galic	2	–	–	1.3 ~ 1.6	1.5
Spinach	14	ND ~ 38.9	2.8	1.8 ~ 349.5	126.6
Water dropwort	3	–	–	0.5 ~ 44.4	27.8
Wild plant	3	–	–	158.8 ~ 817.6	578.3

Table 3. The contents of nitrate in fruits vegetables

Fruits vegetables	Number of sample	Nitrate(mg/kg)	
		range	average
Tomato	7	1.3 ~ 49.8	36.8
Squash	15	1.1 ~ 239.0	86.2
Cucumber	13	0.6 ~ 24.7	5.5
Eggplant	1	28.5	28.5

Table 4. The contents of nitrate in the edible roots

Edible roots	Number of samples	Nitrate(mg/kg)	
		range	average
Onion	7	0.6 ~ 53.5	18.8
Radish	12	0.2 ~ 580	297.5
Carrot	10	0.3 ~ 26.8	9.3
Potato	3	4.2 ~ 49.6	33.2

Table 5. The contents of nitrate and nitrite in the spice vegetables

Vegetables	Number of sample	Nitrite(mg/kg)		Nitrite(mg/kg)	
		range	average	range	average
Sweet peper					
- green	8	ND ~ 18.2	3.9	1.9 ~ 53.2	14.8
- red	3	ND ~ 29.8	11.4	1.5 ~ 112.6	53.6
Welsh onion					
- large type	11	ND ~ 5.7	1.6	ND ~ 24.4	4.3
- small type	7	ND ~ 12.5	3.5	0.4 ~ 1.5	0.7
Peper					
- green	11	ND ~ 24.4	3.7	1.2 ~ 65.2	15.4
- red	6	ND ~ 15.7	4.4	0.8 ~ 4.2	2.1
Garlic	2	–	–	0.4 ~ 3.1	1.8

Table 6. The contents of nitrate in fruits

Fruits	Number of sample	Nitrate(mg/kg)	
		range	average
Persimmon	6	0.4 ~ 11.3	3.0
Apple	6	0.1~ 1.1	0.5
Pear	2	0.7~ 1.1	0.9
Citrus furuit	6	0.3~ 1.7	0.8
Kumguat	2	0.6~ 1.4	1.0
Strawberry	4	1.0~ 7.3	3.7
Japanese apricot	6	2.4~ 42.4	0.7
Melon	2	7.2~ 19.0	13.1
Raspberry	3	5.9~ 7.0	6.4
Apricot	2	15.4~ 16.4	15.9
Orange	4	1.2~ 1.8	1.6
Plum	6	1.6~ 206.2	76.6
Muskmelon	6	4.5~ 109.6	51.8
Grape	5	16.0~ 125.8	54.4
Watermelon	11	3.7~ 19.9	7.7

낮은 함량이었고, 개량종 상치가 156.2～545.2 mg/kg, 평균 349.9 mg/kg으로 가장 높은 함량이었다. 질산염은 취나물이 평균 578.3 mg/kg으로 가장 함량이 높았으며 다음이 겨자잎(415.7 mg/kg), 청경채(348.6 mg/kg)의 순이었다. 과채류 중 아질산염은 본 실험의 조건에서는 검출되지 않았으며 질산염은 애호박이 1.1～239.0 mg/kg(평균 86.2 mg/kg)으로 가장 높은 함량이었으며 오이가 0.6～24.7 mg/kg(평균5.5 mg/kg)으로 가장 낮았으나 모든 시료가 개체에 따라 함량의 차이가 컸다. 근채류에서도 아질산염은 검출되지 않았으나, 질산염은 무가 0.2～580.0 mg/kg으로 월등히 높은 함량이었고 감자(평균 33.2 mg/kg), 양파(평균 18.8 mg/kg), 당근(평균 9.3 mg/kg)의 순이었다. 향신채소류는 질산염의 함량이 대체로 낮은 반면 마늘을 제외한 전 시료에서 아질산염이 불검출에서 29.8 mg/kg까지 검출되었다. 피망과 고추에 있어서 아질산염은 붉은색이 푸른색에 비하여 그 함량이 더 높았는데, 적피망의 경우 평균 11.4 mg/kg으로 청피망에 비하여 약 3배나 더 높은 함량이었다. 파의 경우 아질산염은 잔파가 더 높은 함량이었으나 질산염은 대파가 평균 4.3 mg/kg으로 잔파(평균 0.7 mg/kg)에 비해 약 6배 더 높은 함량이었다. 고추에서도 아질산염은 적고추가 더 높은 함량이었으나 질산염은 청고추가 약 7배나 더 높았다.

과실류의 질산염 함량은 채소류에 비하여 대체로 낮은 함량이었으며 아질산염은 검출되지 않거나 흔적량 이하로 정량되었다. 사과가 평균 0.5 mg/kg으로 가장 낮은 함량이었으며 자두가 1.6～206.2 mg/kg, 평균 76.6 mg/kg으로 다른 시료에 비하여 월등히 높았고 포도와 머스크메론도 각각 평균 54.4, 51.8 mg/kg으로 다른 시료에 비하여 비교적 높은 함량이었다.

이 등[16]은 채소류에 있어서 엽채류의 질산염 함량이 근채

류, 과채류에 비해 많았고 특히 배추, 양배추 및 상추에서 1,011.6～1,572.5 mg/kg으로 높은 함량이었고 부추, 파 들깨잎 등은 5～219 mg/kg으로 함량이 낮았으며 아질산염은 양배추 3.8 mg/kg, 상추 2.5～2.9 mg/kg으로 비교적 높았으나 배추, 들깨잎, 마늘 및 우엉에서는 검출되지 않았다고 하였다. 또한 이들 채소의 질산염 함량을 부위별로 보면 배추는 녹색이 진한 겉부분이, 미나리는 줄기부분이, 파는 잎부분이 그 함량이 많으며 종류에 따라서 다소 차이가 난다고 보고하였다. 본 실험결과를 상기의 보고와 비교할 때 아질산염의 함량은 유사한 범위였으나 질산염은 더 낮은 함량이었다.

David 등[17]은 엽채류 중 양배추, 상추, 파슬리의 질산염 함량은 각각 평균 240, 213, 220 mg/kg이었고 근채류는 무가 평균 392 mg/kg, 감자와 호박이 평균 40 mg/kg, 당근은 평균 15 mg/kg이라고 보고하였는데 이는 본 실험과 비슷한 결과였다.

채소류 및 과실류 모두에서 같은 종류라도 개체에 따라 질산염 함량의 범위가 매우 컸는데 이는 이들 재배지의 토양, 일조량, 시비량, 강우량, 수확시기 등의 다양한 인자에 따른 결과라 사료된다. 또한 질산염의 함량과 아질산염의 함량 사이에는 반드시 정의 관계가 성립되지는 않았는데 채소류에서 질산염의 축적량은 질소시비량과 직접적인 상관관계가 있으나 아질산염은 질소시비량에 직접적인 영향을 미치지 않는다고 한 보고[18]로 미루어 볼 때 아질산염의 함량은 생육 조건보다는 수확 후 저장 조건 등에 의한 것으로 생각되며, 본 실험 결과 일부 시료에서 다량의 아질산염이 검출된 것도 동일한 이유로 판단된다. 실제, 독일에서 시금치로 만든 이유식을 먹은 2～3개월령의 유아가 메트헤모글로빈 혈증에 걸렸는데 이때 이유식 속의 질산염은 흔적량에 불과하였고 아질산염은 661 mg/kg이나 함유되어 있었다는 보고[19]와 저장된 시금치로 이유식을 제조하였을 때 아질산염의 함량이 1,000 mg/kg에 달한다는 보고[20]도 있다. 시금치에서 수확초기의 아질산염의 함량은 건물량으로 30 mg/kg이었으나 저장 4일 후 3,550 mg/kg으로 증가하였으며, 실온에 보관할 경우 처음 4일 동안은 질산염이 약 30% 정도가 환원되었으나 8일 후에는 100% 환원되었다는 보고가 있다[21]. 이러한 현상은 수확 후 식물체의 계속적인 호흡작용 결과의 일부라고 추정되는데 채소류나 과실류는 개체차이가 크므로 종류나 저장조건 등에 따른 함량의 차에 대해서는 앞으로 더 체계적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

국문요약

질산염 및 아질산염의 주요 급원인 각종 채소류 및 과실류에서 이들의 분포를 조사하고자 엽채류 23종, 과채류 4종, 근채류 4종, 향신채소류 7종 및 과실류 15종의 질산염, 아질산염을 Ion-Chromatography(IC)를 이용하여 분석하였다. 엽채류에서 아질산염은 총 10종에서 검출 되었으며, 재래종 상치가 평균 0.6 mg/kg으로 가장 낮은 함량이었고 개량종 상치가 평균 349.9 mg/kg으로 가장 높은 함량이었다. 질산염은 취나물이 평균 578.3 mg/kg으로 그 함량이 가장 높았으며, 다음이 겨자잎(415.7 mg/kg), 청경채(348.6 mg/kg)의 순이었다. 과채류 중 아질산염은 본 실험의 조건에서는 검출되지 않았으며 질산염은 애호박이 평균 86.2 mg/kg으로 가장 높은 함량이었으며 오이가 0.6～24.7 mg/kg(평균 5.5 mg/kg)으로 가장 낮았으나 모든 시료가 개체에 따라 함량의 차이가 컸다. 근채류에서도 아질산염은 검출되지 않았고 질산염은 무가 0.2～580.0 mg/kg으로 월등히 높은 함량이었고 향신채소류는 질산염의 함량이 대체로 낮은 반면 마늘을 제외한 전 시료에서 아질산염이 불검출에서 29.8 mg/kg까지 검출되었다. 파의 경우 아질산염은 잔파가 더 높은 함량이었으나 질산염은 대파가 평균 4.3 mg/kg으로 잔파에 비해 약 6배 더 높은 함량이었고, 고추에서도 아질산염은 적고추가 더 높은 함량이었으나 질산염은 청고추가 약 7배나 더 높았다. 과실류의 질산염은 사과가 평균 0.5 mg/kg으로 가장 낮은 함량이었고 자두가 1.6～206.2 mg/kg, 평균 76.6 mg/kg으로 다른 시료에 비하여 월등히 높은 함량이었다.

감사의 말

이 논문은 보건의료기술 연구개발사업(관리번호 : HMP-99-F-06-001, 식품 중 각종 위해요인의 위해성평가와 관리방안 수립에 관한 연구)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부이며 이에 감사하는 바입니다.

참고문헌

1. Beck, E. G : Toxic effects from bismuth subnitrate with reports of cases to date. *J. Am. Med. Assoc.*, **52**, 14-18 (1909).
2. Walker, R. : The metabolism of dietary nitrites and nitrates. *Bioactive Components of Food*, **24**, 780-785 (1996).
3. Bodansky, O. : Methemoglobinemia and methemoglobin-

producing compounds. *Pharmacological Review*, **3**, 144-196 (1951).
4. Greenberg, L. A., Lester, D. and Haggard, H. W. : The reaction of hemoglobin with nitrite. *J. Biol Chem*., **151**, 665-763 (1943).
5. Marshall, W. and Marchall, C. R. : The action of nitrites on blood. *J. Biol Chem*., **158**, 187-208 (1945).
6. Gamgee, A. : XXIV. Researches on the blood-on the action of nitrites on blood. *Philos Trans R Soc. Lond*., **158**, 589-625 (1868).
7. Leaf, C. D., Wishnok, J. S. and Tannenbaum, S. R. : Endogenous incorporation of nitric oxide from L-arginine into N-nitrosomorpholine stimulated by *Escherichia coli* lipopoly-saccharide in the rat. *Carcinogenesis*, **12**, 537-539 (1991).
8. Colleen, S. and John, B. K. : The effects of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds on Human Health, A Review. *Veterinary and Human Toxicology*, **35**, 521-538 (1993).
9. Hotchkiss, J. H. : A review of current literature on N-nitroso compounds in foods. *Advenced in Food Research*, **31**, 54-115 (1998).
10. 손상목, 오경석 : 질소시비량이 배추, 무 및 오이의 가식부내 NO_3^- 집적에 미치는 영향. 한국토양비료학회지, **26**, 10-19 (1993).
11. 손상목, 오경석 : 질소비료 저투입에 의한 우수농산물 간이 판정지표로서 주요 농작물의 "가식부내 NO_3^- 집적량" 활용 가능성에 관한 연구. 한국유기농업학회지, **2**, 2-5 (1993).
12. 농수산물유통공사 : 농수산물무역정보. **53**, 11 (1993).
13. 손상목 : 채소를 통한 한국인의 일일 NO_3^- 섭취량과 안전 농산물의 NO_3^- 함량 허용기준 설정. 유기 농업의 현황 및 발전방향에 관한 심포지움, pp. 251-276 (1994).
14. Kamm, L., Mckeown, G. G. and Smith, D. M. : New colorimetric method for the determination of the nitrite and nitrate content of baby foods. *J. AOAC*, **48**, 892 (1965).
15. Oh, M. C., Oh, C. K. and Kim, S. H. : Rapid analytical method of nitrite and nitrate in fish by Ion Chromatography. *J. Food Sci. Nurt*., **1**, 1-5 (1996).
16. 이응호, 김세권, 전중균, 정숙현, 차용준, 김수현, 김경삼 : 시판 젓갈류와 채소류 중의 질산염 및 아질산염 함량. 한국수산학회지, **15**, 147-153 (1982).
17. David, J. L., George, E. R., Peter, E. N. and Leith, E. M. : Nitrate and nitrite in fresh vegetables from Queensland. *J. Sci. Agric*., **64**, 279-281 (1994).
18. Hlscher, P. M. and Natzschka, J. : *Deut. Med. Wschr*., **89**, 1751 (1964)
19. Lee, C. Y. : Nitrogen Compounds in vegetable foods. Korean *J. Food Sci. Technol*., **4**, 44-49 (1972).
20. James, S., Samuel, K., Edward, G. H., Joseph, H. S. and Jonathan, W. W. : Nitrate and nitrite content of some fresh and processed market vegetables. *J. Agric. Food Chem*., **23**, 461-464 (1975).
21. Schuphan, W. : Nitrate content of spinach(*Spinacia oleracea* L.) in relation to methemoglobinemia in infants. *Zeitschrift Fur Ernahrungswissenschaft*, **5**, 207-209 (1965).