

市內에 있는 韓國產 水産缶조림中の 주석(Sn)溶出量

元 鍾 勳*

(1961. 12. 28 受理)

Solubility of Tin in Canned Marine Foods on the Market

by Chong Hun Won

Department of Marine Products, Pusan Fisheries College

The colorimetric estimation, by dithiol method, of the solubility of tin dissolved from the container the tin plate in some canned marine foods has been made on 200 cans of sample on the market. Some of them contained more than 150 ppm of Sn(the maximum amount permitted in Japan.). The percentage of samples that contained more than 150 ppm of Sn concentration were as follows; (1) ca. 50% of squid can, (2) ca. 30% of mackerel can, (3) ca. of saury can, (4) naught of crab, whale, clam(Japanese hard clams), fish meat ball, and *Turbo cornutus* one.

The correlation between the amount of dissolved Sn and some factors of the sample was as follows.

(1) It had the tendency of increasing Sn concentration according to lowering or arising the value of pH.

(2) No significant difference in Sn concentration was caused by the variation of the sort of tinning as H-D or E-T.

(3) The longer the period of the storage the higher Sn concentration was found, and the concentration more than 150 ppm of Sn was generally found among the cans stored more than twelve months.

(4) The concentration of Sn in the liquid was higher than in solid portion, and most of dissolved Sn was distributed in the liquid portion.

韓國產 水産缶조림을 主로한 市內缶조림의 各種 200 個를 random 으로 取해 dithiol-比色法으로 內容物中의 주석含有量을 測定함으로써 그 實態를 調査하였다.

種類別에서 보면 오징어缶조림이 가장 甚해서 150 ppm 以上이 되는 것이 約 50% 나 되고, 다음이 고등어의 約 30% 고, 꽁치가 約 20% 였다. 이것에 비해 輸出品인 鰹魚罐의 缶조림과 조개, 고래缶조림 등은 全部 完全하였고, 其他 조라, 魚肉罐조림도 150 ppm 以上 되는 것은 거의 없었다. pH 값과의 關係는, 같은 種類에 있어서는 어떤 範圍를 中心하여 그 값이 낮아지거나 혹은 높아지면 溶出量의 增加되는 傾向이 보인다.

이 外에 製造條件이 明確한 것이 對해서 보면, 罐材料와는 거의 關係性이 없고, 貯藏期間은 長수록 溶出量이 많아 12 個月以上에서는 150 ppm 을 넘는 것이 많았다. 液汁과 固形物에 있어서는 그 大部分이 液汁에 分布되어 있다.

結 論

缶조림에는 Tin plate 에서 溶出된 주석이 含有되는 것이 普通이며, 그 量은 製造時의 條件, 罐材, 水素薄膜, 貯藏期間等 여러가지 要因에 따라 달라진다. 美國에서는 주석含有量 300 ppm 以上은 輸入을 禁止했고, 日本에서는 法規限界量을 150 ppm¹⁾로 定해 놓

았다. 食品中の 有害性 金屬으로서 주석은 缶조림의 化學的檢査에서는 꼭 해야 하는 것인데, 우리나라에서는 從來 여기에 對해 別로 關心이 없었던 것임인지 分り없고, 또 製造工場에서의 製品管理도 잘 되어 있다고만 볼 수도 없을뿐 아니라, 여기에 關한 檢査規定도 없고해서 爲先 市內產品의 주석溶出量의 實態를 보기 爲해 이 實驗을 하였다.

* 釜山水産大學 製造學科

表 I 種類別 주석 용출량 (正常罐)

種類	試料 個數	pH	Sn 量 (ppm)	150 ppm 以上되는 個數	備 考
오징어	7	7.31	208	6	4 號 白罐
	7	6.82	182	3	//
	7	7.37	148	2	//
	7	7.25	126	3	//
	7	7.00	114	0	//
미역	7	6.51	183	3	4 號 白罐
	7	6.29	179	3	//
	7	7.12	170	2	//
	7	7.04	152	1	//
	7	6.88	135	1	//
콩 치	7	6.46	187	3	楕圓 1 號, 白罐
	7	6.83	142	1	4 號 白罐
칼 魚	7	6.70	136	1	//
	7	6.29	104	0	//
고 조	7	6.47	113	0	//
	7	6.49	78	0	//
계 소	7	5.78	66	0	//
	7	6.98	45	0	계 2 號, 락카罐
美製 배	5	6.92	148	1	4 號 白罐
	5	6.44	63	0	4 號 락카罐
	7	4.72	71	0	4 號 白罐

表 II 種類別 주석 용출량 (腐敗罐)

種類	試料 個數	pH	Sn 量 (ppm)	150 ppm 以上되는 個數	備 考
오징어	5	7.35	314	5	4 號 白罐, 膨脹, 內面腐蝕이甚함
고등어	5	7.10	261	5	//
콩 치	3	6.89	228	5	//
魚 網	5	5.43	183	2	//

判명된 것만을 몇개의 글라시 다음에 表示해 본다.

2 pH와 주석 용출량

本實驗에서 測定된 pH 값은 製造時의 것인지, 또는 貯藏中에 二次的으로 變換된 것인지 알 수는 없으나 結果的으로 測定된 값은 表 3과 같다. 이 값은 表 I 및 II에서 글라시한 것인데, 試料個數가 적은 種類는 別로 意義가 없고, 또 測定值의 差도 작고 해서 取扱하지 않았다. 表示한 값은 괄호內의 試料個數의 平均值이다.

pH는 製造時의 값과 貯藏中의 二次的變化的 두 가지가 생각되므로 事情이 複雜하여, 測定된 값만 가지고는 어떤 關聯性을 따질 수 없지만, 大略으로 말하면 같은 種類에 있어서는 어떤 範圍를 中心하여 pH 값이 낮아지거나 또는 높아지면 주석 용출량이若干 增加하는 傾向이 보인다.

3 貯藏期間과 주석 용출량

貯藏期間과의 關係는 같은 條件에서 만들어진 것들

表 III 測定된 pH 값과 주석 용출량 (ppm) (괄호內數字는 試料個數)

種類	pH						
	6.0~6.2	6.2~6.4	6.4~6.6	6.6~6.8	6.8~7.0	7.0~7.2	7.2~7.4
오징어(正常罐)	—	—	197 (2)	204 (7)	119 (5)	143 (17)	275 (4)
오징어(腐敗罐)	—	—	—	—	—	280 (1)	323 (4)
고등어(正常罐)	173 (1)	171 (1)	182 (2)	157 (6)	105 (19)	182 (6)	—
// (腐敗罐)	—	—	—	—	250 (1)	258 (3)	281 (1)
콩 치(正常罐)	108 (2)	177 (3)	146 (12)	125 (13)	129 (4)	162 (1)	—
// (腐敗罐)	—	—	—	—	228 (3)	—	—

적어도 每月마다 追跡測定해 보아야 하는 것인데 本實驗에서는 그것이 無理했던 까닭에 明確한 關係는 알 수 없으나 製造年月이 確實한 것만 몇가지 추려 보면 表 IV와 같이 역시 豫期한 대와 같이 貯藏期間이 길수록 溶出量은 增加되어 12個月以上에서는 150 ppm을 넘는 것이 많다. 그래서 주석 용출량에서 본다면 1年 以上の 貯藏은 危險하다.

4 液汁과 固形物과의 溶出 주석 분포

製造年月不明인 各種봉조림 3個씩을 別途로 取해, 開罐直後 液汁과 固形物을 分離해서 그 各층에 對해 주석 용출량을 測定하였다. 液汁은 2~5 g을 取하였고 固形物은 10~20 g을 取해서 比色液의 주석 濃度를 1~4 ppm로 調節 稀釋하여 比色하였다. 實驗結果는 表 V와 같다.

表Ⅳ 貯藏期間과 주석溶出量(ppm)

貯藏期間 種類	貯藏期間			
	1~3 個月	3~12 個月	12~20 個月	20~26 個月
오징어	111 (3)	137 (5)	186 (3)	294 (3)
고등어	129 (2)	140 (3)	172 (3)	263 (3)
꽂치	—	98 (2)	145 (2)	193 (2)
소라	133 (2)	144 (2)	186 (1)	—
魚鱈	78 (3)	139 (4)	—	—

表Ⅴ 液汁과 固形物과의 주석分布(ppm)

	오징어	고등어	꽂치	각치	魚鱈	조개	계	소라
液汁	317	294	183	248	261	141	58	306
固形物	126	148	84	97	25	19	—	72

表Ⅴ에서 보면, 製造年月이 明確하지 않아 時間에 따라 液汁과 固形物에 分布되어 가는 過程은 알 수 없지만 大體는 거의 全部의 주석이 液汁에 分布되어 있었다. 이것으로서 貯藏期間이 오래된 것이라도 固形物에는 주석량이 比較的 적을 것이라고 추측된다.

5 罐材料과 주석溶出量

罐材料로 使用되는 Tin plate에는 電氣鍍錫品과 熔融鍍錫品의 두가지가 있고, 또 罐 內面을 락카칠한 것이 있어, 이들 罐은 各各 주석溶出量이 다를 것이므로

表Ⅵ 罐材料과 주석溶出量 (ppm)
(괄호內數字는 試料個數)

罐材	오징어 貯藏期間 (月)		魚鱈 貯藏期間 (月)		소라 貯藏期間 (月)		계	美製 고등어
	1-3	3-12	1-3	3-12	1-3	3-12		
E-T Tin-plate	108 (1)	139 (2)	74 (1)	132 (2)	149 (1)	144 (2)		
H-D Tin-plate	113 (2)	131 (2)	80 (2)	246 (2)				
락카칠							45 (7)	63 (5)
上下뚜껑 락카칠				117 (1)				

로, 製造年月이 大略 알려진 것에 대하여 罐材料別로 주석溶出量을 測定해 보았다. 結果는 表Ⅳ과 같다.

表Ⅳ에서 알 수 있는 바와 같이 Tin plate 種類과는 別로 關係가 있는것 같지는 않지만 白罐과 락카罐은 크게 差가 있으며, 그것은 當然한 것이다. 그리고 上下 뚜껑만 락카칠 한 것은 若干 差가 있어 뚜껑만이라도 락카칠을 하므로써 어느 程度의 溶出은 있을 수 있을 것 같다. 이것은 주석의 溶出은 內産物과 罐과의 接觸界面에서 일어나는 것이지만 통조림은 製造되어 消費될 때까지 언제나 靜置狀態에 있는 것이 아니고 여러번 移動되고 흔들리는 까닭에 上下뚜껑이 역시 若干 期間은 接觸面이 되는 까닭이라고 생각된다.

文 獻

- 1) 日本國 官報, 厚生省告示 265號(1955年 8月)
- 2) G.S. Buchanan: Report of Inspector of Food, Great Britain, No. 7, 1~30(1909)
- 3) V. Cielezsky, K. Lindner: *Magyar kém. Folyóirat*, **57**, 102(1951), *C.A.*, 10413(1951)
- 4) Z. Malkus: *Z. Lebensm-Untersuch. u.-Forsch.* **106**, 257~62(1957)
- 5) C. Penlo: *Anal. Chem.*, **16**, 637(1944)
- 6) I.V. Medvedeva: *Voprosy pitaniya*, **17**, No. 5, 69(1958). *Anal. Chem., Annual Reviews*, 54(1951)
- 7) 小島益生: *分析化學*, **6**, 139(1957)
- 8) R.E.D. Clark: *Analyst*, **61**, 242(1936), **62**, 661(1937)
- 9) M.F. Worth, J. Pekola: *Anal. Chem.*, **26**, 735(1954)
- 10) H. Cheftel, F. Custot, M. Nowak: *Bull. Soc. Chim. France*, 441(1949), *C.A.* 1949
- 11) H. Onishi, E.B. Sandell: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 153(1956), *C.A.* 1956
- 12) E.B. Sandell; "Colorimetric Determination of Traces of Metals," 2nd ed., p. 567(1950)
- 13) 遠山, 其他編: *食品衛生 핸드ブック*, p. 294(1957)
- 14) 重松恒信: "分析化學講座" 3-A, 比色分析法 I, p. 134(1956)