

## 미꾸라지의 영양성분에 대한 연구

### 2. 지역별 미꾸라지의 중금속함량의 계절변화

김 회 숙·이 현 기\*

부산산업대학교 식품공학과, \*부산대학교 식품영양학과

## Studies on Nutrient Composition of Loach

### 2. Seasonal Variations in Heavy Metal Contents of Loach in Various area

Hee - Sook Kim, Hyun - Ki Lee\*

*Dept. of Food Science and Tochnology, Pusan Sanub University*

*\*Dept. of Food and Nutrition, Pusan National University*

#### = ABSTRACT =

Loach, *Misgurnus mizolepis*, sampled from Milyang, Ulsan, Gijang, Youngsan and Kimhae area in summer and autumn was subjected to quantitative analysis of heavy metals (Cd, Cu, Cr, Mn, As, Pb and Hg) by ICP-AES.

Copper and lead contents were higher in summer samples than autumn samples, whereas chromium and manganese contents were higher in autumn samples. Cadmium and arsenic were not detected. Total mercury contents were 0.029-0.108ppm and there was no defference bewteen summer and autumn samples. Concentrations of cadmium, copper, chromium, manganese, arsenic lead and total mercury were below the permissible levels of FDA and NHMRC.

#### 서 론

식품중의 미량원소가 영양학적, 생화학적, 병리학적인의의에 있어 중요한 역할을 맡고 있는 반면, 증대하는 공업화에 의해 유해한 금속들이 수중생물에 의해 흡수 축적되고<sup>1)2)3)</sup> 결국은 먹이연쇄로 인간에게 중독현상을

일으킬 위험에 있으므로 각국에서는 식품, 특히 어패류에 대해 수은, 카드뮴, 납, 구리등 중금속의 잠정위험한계량을 정하여 규제하고 있다<sup>4)5)</sup>.

중금속 정량법으로는 Polarometer 법<sup>6)</sup>, 원자흡광분석법<sup>6)7)</sup>, 원자형광분석법<sup>6)</sup>, 원자발광분석법<sup>6)7)</sup>, 열중성자조사분석법<sup>9)</sup> 등이 있으나 본 실험에서는 높은 검출한계와 각 원소들 사이의 간섭을 최소한 줄일 수 있고 많은 원소를 동시에 분석할 수 있는 고주파유도결합 plasma-원자발광분석법 (ICPQ-AES)<sup>10)11)</sup>을 이용하

접수일자: 1985년 3월 27일

Table 1. Analytical condition of ICP-AES

|                              |                            |             |        |           |       |  |
|------------------------------|----------------------------|-------------|--------|-----------|-------|--|
| Instrument                   | Shimadzu Model ICPQ-1000   |             |        |           |       |  |
| Plasma source                | Inductively coupled plasma |             |        |           |       |  |
| Frequency                    | 27.120 MHz ± 4000 Hz       |             |        |           |       |  |
| RF Power                     | 1.6 kw                     |             |        |           |       |  |
| Coolant gas flow rate        | Ar                         | 10.5 ℓ/min. |        |           |       |  |
| Plasma gas flow rate         | Ar                         | 1.5 ℓ/min.  |        |           |       |  |
| Carrier gas flow rate        | Ar                         | 1.0 ℓ/min.  |        |           |       |  |
| Sample solution uptake rate  | 2.7ml/min                  |             |        |           |       |  |
| Spectrometer                 | Paschen-Runge              |             |        |           |       |  |
| Mount                        | 1.0m                       |             |        |           |       |  |
| Reciprocal linear dispersion | 4.8 Å - 5.2 Å (1st)        |             |        |           |       |  |
| Range                        | 1850 Å - 4600 Å            |             |        |           |       |  |
| Integration time             | 20 sec.                    |             |        |           |       |  |
| Analytical line              |                            |             |        |           |       |  |
| Cd 226.50nm                  | Cu                         | 324.75 nm   | Cr     | 357.80 nm |       |  |
| Mn 257.61 nm                 | As                         | 193.70 nm   | Pb     | 220.30 nm |       |  |
| Attenuator                   |                            |             |        |           |       |  |
| Cd 18,                       | Cu 17,                     | Cr 16,      | Mn 10, | As 20,    | Pb 18 |  |

Table 2. Analytical condition of Mercury analyzer

|              |  |            |  |
|--------------|--|------------|--|
| Instrument   | Sugiyamagen Mercury Analysis Vaporizer MV-250R |            |  |
|              | Mercury Analyzer MV-253R                       |            |  |
| MV-250R      |  |            |  |
| Carrier gas  | O <sub>2</sub>                                 | 0.6 ℓ/min. |  |
| Burning time |  | 4 min.     |  |
| Temperature  |  | 800°C      |  |
| MV-253R      |  |            |  |
| Sensitivity  |  | × 5        |  |
| Chart speed  |  | 2.5mm/min. |  |

였다. 경남 5개지역의 미꾸라지를 여름철과 가을철에 구하여 미량 중금속인 카드뮴, 구리, 크롬, 망간, 비소, 납 및 수은을 정량하여 결과를 얻었기에 보고하고자 한다.

### 재료 및 방법

#### 1) 재 료

미꾸라지, *Misgurnus mizolepis* 는 여름철 시료로 1984년 6월 26일에, 가을철 시료는 1984년 9월 1일

에 밀양, 울산, 기장, 영산 및 김해에서 구입하여 통채로 chopper에 갈아 동결건조시켜 사용하였다.

#### 2) 실험방법

##### (1) 장 치

유도결합 plasma-발광분석장치; Shimadzu Model ICPQ-1000을 사용하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

수은분석장치; Sugiyamagen Model mercury analysis vaporizer MV-250R, mercury analyzer MV-253R을 사용하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

##### (2) 비교 표준용액

카드뮴, 구리, 크롬, 망간, 비소, 납 및 수은의 표준용액으로는 일본 관동화학의 원자흡광분석용 1000 ppm 및 100ppm의 표준원액을 단계적으로 희석하여 사용하였다. Matrix effect 및 미광간섭을 보정하기 위하여<sup>8)</sup> 시료의 주요이온인 Ca 이온과 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 을 시료용액에 가까운 농도로 첨가하여 표준용액을 조제하였고, 각각 원소에 대한 회귀선과 상관계수를 구하였으며 이를 근거로 중금속함량을 계산하였다.

##### (3) 분석방법

원소중 카드뮴, 구리, 크롬, 망간, 비소 및 납은 FAD의 chemical procedure<sup>12)</sup> 중의 습식회화법으로 정량하

Table 3. Concentration of trace elements in Loach (  $\mu\text{g/g}$  wet weight )

|          | Cd   | Cu    | Cr    | Mn     | As   | Pb    | Hg    |
|----------|------|-------|-------|--------|------|-------|-------|
| Milyang  |      |       |       |        |      |       |       |
| Jun. 25  | ND * | 4.487 | 0.384 | 5.607  | ND * | 1.869 | 0.061 |
| Sep. 1   | ND   | 2.330 | 0.941 | 14.405 | ND   | 1.492 | 0.103 |
| Ulsan    |      |       |       |        |      |       |       |
| Jun. 25  | ND   | 2.640 | 0.324 | 6.893  | ND   | 1.720 | 0.042 |
| Sep. 1   | ND   | 2.353 | 0.505 | 2.563  | ND   | 1.110 | 0.058 |
| Gijang   |      |       |       |        |      |       |       |
| Jun. 25  | ND   | 4.115 | 0.341 | 5.619  | ND   | 2.351 | 0.108 |
| Sep. 1   | ND   | 1.812 | 1.073 | 5.619  | ND   | 1.882 | 0.056 |
| Youngsan |      |       |       |        |      |       |       |
| Jun. 25  | ND   | 3.579 | 0.471 | 8.010  | ND   | 2.181 | 0.029 |
| Sep. 1   | ND   | 1.814 | 0.443 | 9.726  | ND   | 0.306 | 0.052 |
| Kimhae   |      |       |       |        |      |       |       |
| Jun. 25  | ND   | 4.973 | 0.384 | 7.973  | ND   | 2.295 | 0.064 |
| Sep. 1   | ND   | 1.722 | 0.513 | 10.275 | ND   | 1.406 | 0.039 |

\* Cd: ND: below 0.01ppm

\* As: ND: below 0.01ppm.

였으며 수은은 동결건조시료를 Table 2의 조건하에서 연소, 원자화된 수은을 gold amalgam으로 포집, 포집체를 500°C로 급격히 가열분해하여 유리된 수은증기를 flameless 흡광광도계를 측정, 총수은량으로 정량하였다<sup>13)</sup>.

### 결과 및 고찰

경남 지역별 미꾸라지의 여름철 및 가을철 시료중 중금속 즉 카드뮴, 구리, 크롬, 망간, 비소, 납, 수은의 함량은 Table 3에 제시된 바와 같다.

카드뮴; 경남 5개 지역에서 얻은 미꾸라지의 여름철과 가을철의 시료중 카드뮴함량은 0.01ppm 이하였다. 이는 金 등<sup>14)</sup>이 보고한 한강의 붕어, 잉어등 담수어에 0.01~0.02ppm의 카드뮴이 함유되어 있다는 보고와 비슷하였다. 元<sup>15)</sup>은 일반적으로 해수어보다는 담수어에 중금속농도가 낮다고 보고하였고, 池邊 등<sup>5)</sup>은 두족류인 문어 (0.28ppm), 오징어 (0.18ppm)와 갑각류인 새우 (0.07ppm)에 많고 다른 어류들은 거의 0.02ppm이하라고 하였다. Bebbington 등<sup>16)</sup>은 New South Wales 해의 어류의 중금속중 특히 카드뮴은 매우 낮아 검출한계에 가까웠다고 하였으며 카드뮴의 잠정기준치를 보면 한국은 식품일반에 대하여 10ppm, FAD는 0.5ppm

Australia의 해산물에 대하여는 2.0ppm이다.

구리; 미꾸라지의 구리함량은 여름철시료 (2.640~4.973ppm)가 가을철시료 (1.722~2.353ppm)보다 높았으며, 이는 한강담수어<sup>14)</sup>와 비슷한 수준이었다. 어패류에 축적된 중금속중 구리의 농도가 높고, 특히 패류중에서도 같은 해수의 환경오염으로 320~686 ppm (wet basis)까지도 이상축적을 할 수 있다고 보고된 바<sup>17)18)19)20)</sup> 있으나 그와 달리 어류는 아가미가 방어벽역할을 못하므로 구리에 아주 민감하여 과잉축적의 경우는 적다고 한다<sup>3)</sup>. 미꾸라지의 구리함량은 우리나라 잠정기준인 10ppm<sup>21)</sup>, 미국 FDA의 5~25ppm<sup>21)</sup> Australia NHMRC의 30ppm<sup>4)</sup>보다 낮은 수치였다.

크롬; 본실험에서 미꾸라지중 크롬함량은 여름철시료에 0.324~0.471ppm, 가을철시료에 0.443~1.073ppm이 있어 態谷 등<sup>22)</sup>의 모시조개에 0.13ppm보다 높았으나 한강 담수어들의 0.21~1.16ppm<sup>14)</sup>과 비슷하였다. 크롬의 여러 이온중 Cr<sup>3+</sup>는 동물에 있어 필수원소이므로 glucose tolerance를 위하여는 150  $\mu\text{g/day}$  이상 섭취하도록 추천<sup>1)</sup>되고 있는 반면 Cr<sup>6+</sup>는 독성이 커서 크롬염 공장의 노동자들에게 폐암을 일으킨다고 한다. 이 실험에서는 Cr<sup>6+</sup>를 별도로 정량하지 않아 단정할 수 없으나 미꾸라지중 총 크롬이 모두 3가이온이라면 안전범위라고 보아진다.

망간 : 미꾸라지중 망간함량은 울산을 제외하고는 여름시료 (5.607~8.010ppm)보다 가을시료 (9.726~14.405 ppm)가 현저하게 높았다. 池邊<sup>5)</sup>에 의하면 식물성 식품보다는 동물성 식품에 적어 어패류는 거의 10ppm을 넘지 않는다고 하였으며, 熊谷<sup>23)</sup>은 계절적으로 망간이 5, 6, 7월에 낮고 12, 1, 2월에 가장 높은 값을 나타내는 것은 항상성기구가 불충분한 때문이라고 추정하였고, Ishii 등<sup>10)</sup>은 패류에 있어 중에 따라 0.20~41ppm으로 변동폭이 넓은것은 생물학적 특이성이라고 보고한 바 있다.

비소 : 본실험의 미꾸라지중에는 비소가 검출되지 않았다. 그러나 비소는  $As^{3+}$ 와  $As^{5+}$ 가 있으며 백혈병, 피부암의 치료제로 쓰이고 인산비료나 제초제, 구충제에도 함유되어 있는 중금속으로 해산물 특히 다시마 미역에 수용성 유기화합물<sup>23)</sup>로 존재하며 모시조개에는 3.7ppm으로 필수원소일 것이라고 추정한 바 있다. 심해성 어류에는 0.12~9.99ppm이 함유되어 있었으며<sup>24)</sup> 비소의 독성발현기구에서 양적인 문제보다는 화학형태가 중요하여 해양생물중의 비소유기화합물은 인체에서 바로 배설되므로 독성이 낮다는 증거를 제시한 바 있다<sup>25)</sup>.

납 : 환경오염성 원소인 납의 미꾸라지중 함량은 5개 지역 모두 여름철시료 (1.720~2.35ppm)가 가을철시료 (0.306~1.882ppm)보다 높게 나타났으며 元<sup>15)</sup>의 한국산 어류에 2.86~3.40ppm, 패류에 2.15~3.80 ppm보다는 낮으며 池邊<sup>5)</sup>의 어류, 두족류, 갑각류등의 납함량인 0.5ppm 이하보다는 높다. 小林<sup>25)</sup>은 심해성 어종이 다른 어류보다 납함량이 비교적 높다고 하였으나 담수어에 대한 유일한 보고<sup>14)</sup>인 한강 담수어의 0.12~0.33ppm보다 훨씬 높았는데, 그것은 진흙에 박혀사는 미꾸라지의 생태때문이라 보여진다. 식품중의 납 허용량은 우리나라는 10ppm<sup>30)</sup>, FDA에서 패류에 대해 4~5ppm<sup>22)</sup>, Australia에서 해산물에 대해 2.0ppm으로 규정되어 있으므로<sup>16)</sup> 미꾸라지중의 납함량은 아직 제한치에 미치지 않는다고 보아진다.

수은 : 본실험에서 미꾸라지중의 수은함량은 5개 지역 모두 여름철시료 (0.029~0.108ppm)나 가을철시료 (0.039~0.103ppm)에서 미국, 일본, 캐나다등의 규제치인 0.5ppm에 비해 아주 낮았다. 오늘날 무기수은에 의한 독성은 드물고 먹이연쇄에 의해 어류체내에 유기수은<sup>26)27)</sup>으로 축적되어 인간이나 가축에 독성을 미치

고 있어 캐나다에서는 규제치 (0.5ppm)보다 높은 수은을 함유한 돌발상어류의 수출이 제한되고 있다<sup>28)</sup> Williams 등<sup>29)</sup>은 먹이연쇄와의 관계를 연구보고하였고 Westö<sup>4)</sup>는 스웨덴 담수어가 해수어보다 19배의 수은을 함유한다고 하였으며 Freeman 등<sup>4)</sup>은 대형어인 참치나 황새치등의 고농도수은함유 (1~2ppm)가 자연생리현상이라 하였다. 또한 金<sup>30)31)32)</sup>의 담수어중 총수은함량에 관한 연구에서 총수은은 근육에 많이 함유되어 있어, 눈치의 경우 0.137ppm에서 가물치 0.522ppm까지의 이르렀으며 잡식어류에 비하여 육식성어류가 수은함량이 높다는 보고<sup>33)</sup>가 있다.

## 요 약

경남의 주요 미꾸라지산지인 5개지역 (밀양, 울산, 기장, 영산, 김해)의 미꾸라지 여름철시료와 가을철시료의 중금속함량을 분석한 결과는 다음과 같다.

- 1) 카드뮴은 5개지역의 계절별 시료에서 모두 검출되지 않았다.
- 2) 구리는 여름철시료에서 2.640~4.973ppm이, 가을철시료는 1.722~2.353ppm이 검출되었으며 여름철시료의 구리함량이 높았다.
- 3) 크롬은 여름철시료에 0.324~0.471ppm이, 가을철시료에 0.443~1.073ppm이 함유되어 있었으며 가을철시료에 크롬의 함량이 높았다.
- 4) 망간은 여름철시료에 5.607~8.010ppm이, 가을철시료에는 2.563~14.405ppm이 함유되어 있었으며 울산을 제외하고는 가을철시료에 망간의 함량이 높았다.
- 5) 비소는 5개지역 모두 검출되지 않았다.
- 6) 납은 여름철시료에 1.720~2.351ppm이, 가을철시료에 0.306~1.882ppm으로 5개지역 모두 여름철시료가 높았다
- 7) 수은은 여름철시료에 0.029~0.108ppm이, 가을철시료에 0.039~0.103ppm으로 여름철과 가을철시료에 차이가 없었다.

우리나라의 식품위생관계법규<sup>34)</sup>에는 콩나물의 수은함량에 대한 잠재규정만 있을 뿐 그 외의 자연식품에 대한 중금속 함량은 규제치가 정해져 있지 않다. 위의 실험결과 미꾸라지중 중금속함량은 우리나라 식품일반에 대한 규제치, 미국의 FDA나 Australia의NHMRC의 규제치등에 비교해 볼때 안전범위에 있었다.

REFERENCES

- 1) Recheigl, M.: *CRC Handbook series in Nutrition and Food(I)*, pp. 319-363, CRC Press, Florida, 1978.
- 2) Doull, J., Klaassen, C.D. & Amdur, M.O.: *Toxicology 2nd ed.*, pp. 409-467, Macmillan Publishing Co., New York, 1980.
- 3) Bartik, M. & Piskac, A.: *Veterinary Toxicology* pp. 73-125, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1981.
- 4) Freeman, H.C., Horne, D.A., McTague, B. & McMenemy, M.: *Mercury in some Canadian atlantic coast fish and shellfish*. *J. Fish. Res. Broad Can.* 31(3): 369-372, 1974.
- 5) 池邊克彦・田中之雄・田中涼一・國田信治: 食品中の重金屬の含有量について(第6報), 日本食品衛生學會誌, 18(1): 86-97, 1977.
- 6) 日本藥學會編: 衛生試驗法・注解, pp. 4-22, 金原出版株式會社(東京), 1980.
- 7) Sperling, K.R. & Bahr, B.: *Determination of heavy metals in sea water and marine organisms of flameless atomic absorption spectrophotometry*. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314: 760-761, 1983.
- 8) 不破敬一郎・原口紘丞: *ICP發光分析* 127號 pp. 39-80, 南江堂(京都), 1980.
- 9) 稱荷田 萬理子・保屋野 美智子・野崎正: 放射化分析による茶中の微量元素の含有量について, 日本榮養・食糧學會誌, 37(2): 151-156, 1984.
- 10) Toshiaki, I., Shigeki, H., Mitsue, M. & Taku K.: *Determination of trace elements in shellfishes*. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 46(11): 1375-1380, 1980.
- 11) Schramel P. & Xu Li-qiang: *Determination of 14 elements in botanical samples by simultaneous inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using standard reference material as multielement standard*. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314: 671-677, 1983.
- 12) Chemical Prodedures: *National shellfish sanitation program*. U.S. Department of Health, Education and Welfare Public Health Service Food and Drug Administration, 1975.
- 13) 權玉鉉・全亨一: 콩나물중의 총수은 함량에 대한 조사, 서울綜合技術試驗研究所報, 18:29-32, 1982
- 14) 金明姬・吉龍煥・嚴石源・姜熙坤・朴聖培: 漢江淡水魚中の重金屬含量에 관한 연구, 서울保研報, 16: 54-68, 1980.
- 15) 元鍾勳: 韓國產魚類中の 카드뮴, 납, 구리의含量, 韓國水產學會誌, 16(1): 1-19, 1973.
- 16) Bebbington, G.N., Mackay, N.J., Chvojka, R., Williams, R.J., Dunn, A. & Auty, E.H.: *Heavy metals, selenium and arsenic in nine species of Australian commercial fish*. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 28: 277-286, 1977.
- 17) Chung, K.S.: *Acute toxicity of selected heavy metals to mangrove oyster*, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 46(6): 777-780, 1980.
- 18) 上村俊一: 環境モニタリングのためのホタテガイ中腸腺における重金屬蓄積の様相の解析, 日本水產學會誌, 46(10): 1245-1248, 1980.
- 19) 生田國雄: 水棲生物の重金屬蓄積に關す研究-I, 日本水產學會誌, 33(5): 405-409, 1967.
- 20) 生田國雄: 水棲生物の重金屬蓄積に關する研究-II, 日本水產學會誌, 34(2): 112-116, 1968.
- 21) 韓國食品工業協會: 食品等의 規格 및 基準, pp.25, 1983.
- 22) Stanley, D.R. & Deborah, S. W.: *Preceedings seventh national shellfish sanitation workshop (FAD)*, pp. 30, 1971.
- 23) 態谷 洋・佐伯清子: アサリにすける重金屬含有量の季節的變動, 日本水產學會誌, 46(7): 851-854, 1980.
- 24) 態谷昌士・福島雄二: 類種ユンブ葉体中のヒ素の分布, 日本水產學會誌, 47(2): 251-254, 1981.
- 25) 小林降輔・平田惠美子・鹽見一雄・山中英明・菊池武昭: 深海性魚類の重金屬含量, 日本水產學會誌, 45(4): 493-497, 1979.
- 26) 有馬郷司・梅本 滋: 水産生物の水銀-II, 日本水產學會誌, 42(8): 931-937, 1976.
- 27) 態谷 洋・佐伯清子: 沿岸魚介類の總水銀, アルキル水銀 およびメチル水銀含量について, 日本水產學會誌, 44(7): 807-811, 1978.
- 28) Forrester, C.R., Ketchen, K.S. & Wong, C.C.: *Mercury content of spiny cogfish in the strait*

- of Georgia, British Columbia. *J. Fish. Res. Board Can.* 29(10): 1487-1490, 1972.
- 29) Williams, P.M. & Weiss, H.V.: *Mercury in the marine environment. J. Fish. Res. Board Can.* 30(2): 293-295, 1973.
- 30) 金明姬 · 朴聖培 : 淡水魚中の 總水銀含量에 관한 研究 (第一報), 서울保研報, 16: 47-53, 1980.
- 31) 金明姬 · 朴聖培 : 淡水魚中の 總水銀含量에 관한 研究 (第二報), 서울綜合技術試驗研究所報, 17: 72-81, 1981.
- 32) 金明姬 · 朴聖培 : 淡水魚中の 總水銀含量에 관한 研究 (第三報), 서울綜合技術試驗研究所報, 18: 33-39, 1982.
- 33) 本多均 · 石天美雲 · 山中英明 · 菊池武昭 · 天野慶之 : 魚類への水銀蓄積, 食品衛生學會誌, 19(2): 112-121, 1978.
- 34) 韓國保健社會部 編輯部 : 食品衛生關係法規, 修學社 pp. 168-170, 1984.