

시판 젓갈중의 중금속 및 유기염소 잔유농약의 함량

柳炳昊·河美淑·金東夷·申東粉·許虎藏·鄭鍾淳*

부산산업대학교 식품공학과

*부산시 보건연구소

(1986년 4월 30일 접수)

Heavy Metals Contens and Organochlorine Pesticide Residues in Commercial Salted and Fermented Sea Foods

Beung-Ho Ryu, Mi-Suck Ha, Dong-Seuk Kim, Dong-Bun Sin,
Ho-Jang Hur, and Jong-Soon Jung.

Pusan San ub University Food Science and Technology

*The pusan Institute of public health

(Received. April. 30. 1986)

Abstract

Heavy metal contents and residues level of organochlorine pesticides were analyzed for commercial salted and fermented sea-food which bought from pusan area.

Heavy metal contents ranged from 0.11 to 0.46 ppm of mercury, trace to 1.1 ppm of lead, 0.01 to 0.34 ppm of cadmium, 0.4 to 5.98 ppm of copper, 0.16 to 4.5 ppm of zinc, trace to 0.49 ppm of manganese and trace to 1.35 ppm of arsenic.

Residue level of organochlorine pesticides in salted and fermented sea-foods ranged from 0.3 ppb to 1.825 ppb of total BHC Organochlorine pesticides of DDE, dieldrine, pp'-DDD and pp'-DDT were detected a small amount from Ge jeot and Myeol-Chi jeot. In conclusion, the heavy metal and levels of organochlorine pesticides residues were safety to eat the salted and fermented sea foods.

緒論

젓갈은 魚具類 및 그 内藏을 염장하여 自己消化 및 微生物이 分泌하는 酶素作用에 의하여 熟成시킨 傳統的인 水產醣酵醇食品으로서 그 種類도 30여종으로 매우 多樣하다. 이러한 전통식품인 젓갈에 對한 營養成分 및 呈味成分에 對한 연구는 많으나^{1~4)} 食品衛生上 문제가 되는 重金屬이나 殘留農藥에 대한 報告는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다. 重金屬이나 有機鹽素系 살충제인

農藥은 分解되지 않고 그대로 또는 生化學的 性이 強한 誘導體로 殘留하면서 며 이사슬을 통하여 人體에 留積될 可能性이 높다. 이러한 公害物質의 環境污染은 一地域에만 국한된 것이 아니고 世界的인 問題로서 각國마다 중금속은 허용량을 엄격히 규제하고 있으며 有機鹽素系의 경우에는 사용을 금지시키고 있거나^{5~9)} 허용량을 설정하고 있다. 著者들은 傳統的으로 애용하고 있는 젓갈 중에 殘留되어 있는 重金屬과 有機鹽素系 殘留農藥을 分析하여 食品衛生上의 問題点을 檢討하

였다.

材料 및 方法

1. 材 料

명란젓, 대구아가미젓, 바지락젓, 새우젓, 창란젓, 꿀뚜기젓, 개젓, 멸치젓, 오징어젓, 조개젓 10종을 부산자갈치魚市場에서 購入하여 實驗材料로 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 重金屬

(1) 水 銀

還元氯化法으로 定量하였다.¹⁰⁾

(2) 카드뮴, 납, 구리, 아연 및 망간, 비소試料一定量을 精秤하여 濕式灰化法^{11,12)}에 따라 分解하여 原子吸光光度計로서 카드뮴은 228.8nm, 납은 283.3nm, 구리는 324.7nm, 아연은 213.8nm, 망간은 280.1nm 및 비소는 193.7nm에서 吸光度를 測定하고 定量하였다.

2) 有機鹽素系 殘留農藥

(1) 抽出 및 精製

試料에 對한 抽出은 山縣과 大喜의 方法¹³⁾, 精製는 Kelly의 方법¹⁴⁾을 利用하였다. 즉 시료 100g 을 넣어 500ml 삼각 flask에 넣고 n-Hexane 200ml 를 加하여 2시간 진탕 抽出시킨 후 上澄液을 500ml 분액갈대기에 옮기고, 잔사에 n-hexane 100ml를 加하여 2회 추출한 다음 Kuderna-Danish 농축기에 옮겨 20ml까지 농축시킨 후 농축액 중 5ml를 250ml 분액갈대기에 取하고 n-hexane 10ml와 n-

hexane 포화 acetonitrile 30ml를 加하여 3분간 진탕하고 하층을 2% sodium chloride 용액 600ml가 들어있는 1l 분액갈대기에 넣는다. 상층은 다시 n-hexane 포화 acetonitrile 30ml를 加하여 상기 조작을 반복하였다. 여기에 n-hexane 100ml를 加하여 3분간 진탕추출한 후 상층을 Kuderna Danish 농축기로 1ml 되게 농축하였다. 上記 농축액 1ml를 silica-gel 1g과 그 上部에 무수 황산나트륨 1g이 들어있는 column에 부어 넣고 12ml의 n-hexane 으로 용리 시킨 fraction을 I-fraction이라 하고 다시 10ml의 benzene; n-hexane (7:3)으로 용리 시킨 것을 II-fraction이라 한다. I-fraction에는 Aldrin, DDE, Heptachlor 등이 함유되어 있고 II-fraction에는 BHC, Dieldrin, DDD, DDT, Endrin, Heptachlor epoxide 등이 함유되게 된다. I-fraction과 II-fraction을 다시 1ml 되게 농축시켜 定量 G.C에 注入하였으며, 標準農藥을 사용하여 얻은 保持時間과 peak 높이로 各 農藥成分을 定量하였다.

(2) gas chromatography에 의한 分辨定량
shimadzu社의 gas chromatograph model RIA를 使用하였으며 Table 1과 같은 조건하에서 조작하였다.

結果 및 考察

1. 수 分

것 갈 13종의 수분 함량은 Table 2에 나타낸 바와 같이 명란젓 72.4%, 대구아가미젓 63.2%, 바지락젓 73.0%, 새우젓 54.4%, 창란젓 69.6%

Table 1. Instrument and operating conditions for G.C.

Instrument	Shimazu, G.C. Model R I A
Detector	Electron capture detector (63 Ni)
Column	3m x 3mm glass column
Packing	2% OV-17 Chromosorb (60-80 mesh) 2% DCQF-1 Gas chrom Q (80-100 mesh) (1:2)
Attenuator	16
Temperature	Column oven, 200°C, Injection port, 220°C Detector oven, 220C
Carrier gas	N ₂ , 50ml/min
Chart speed	5mm/min

Table 2. Moisture contents in commercial salted and fermented sea food products

Products code (Korean name)	Moisture (%)
Myeong-ran jeot	72.4
Dagu-a-gami jeot	63.2
Ban-ji-rak jeot	73.0
Sae-u jeot	54.4
Chang-ran jeot	69.6
Kol-du-gi jeot	61.0
Ge jeot	57.9
Myeol-chi jeot	63.3
O-jing-eo jeot	55.3
Jo-ge jeot	67.7

풀뜨기젓 61.0%, 계젓 57.9%, 멸치젓 63.3%, 오징어젓 55.3%, 조개젓 67.7% 이다.

2. 중금속 함량

것갈 10종의 수은, 납, 카드뮴, 구리, 아연, 망간, 비소의 함량은 Table 3에서 보는 바와 같다.

수은: 本 實驗에서 것갈 종의 수은 함량은 0.11 ~ 0.46ppm으로 미국, 일본, 카나다 등의 규제치인 0.5ppm보다 낮았다. 멸치젓, 조개젓이 0.46 ppm으로 가장 높고 오징어젓이 0.11ppm으로 가장 낮았다. Westoo¹⁵⁾는 스웨덴 담수어가 해수어보다 19배의 수은을 함유한다고 하였고 金^{16~17)}동은 담수어 중 총 수은함량에 관한 연구에서 총 수은은 균육에 많이 함유되어 있고 육식성 어류가 수은 함량이 높다는 보고가 있다. 명란젓, 멸치젓, 조개젓은 다른 것갈에 비해 높은 수은 함량을

Table 3. Contents of mercruy, lead, cadmium, copper, zinc and manganese, arsenic in commercial salted and fermented sea food products(wet basis, ppm)

Products code (Korean name)	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	As
Myeong-ran jeot	0.41	ND	0.03	1.54	1.54	0.02	1.35
Dagu-a-gami jeot	0.21	1.30	0.11	1.41	0.57	0.23	ND
Ban-ji-rak jeot	0.21	0.34	0.34	1.13	1.13	0.34	ND
Sae-u jeot	0.12	0.81	0.11	1.9	0.87	0.9	ND
Chang-ran jeot	0.18	0.48	0.05	0.68	0.46	0.02	ND
Kol-du-gi jeot	0.19	1.1	0.1	5.98	0.16	0.08	ND
Ge jeot	0.17	0.43	0.07	0.4	4.5	0.49	0.25
Myeol-chi jeot	0.46	0.75	0.16	0.7	2.44	0.26	ND
O-jing-eo jeot	0.11	0.69	0.08	4.37	0.46	0.9	0.75
Jo-ge jeot	0.46	0.44	0.01	2.0	1.76	0.15	0.12

ND: not detected

나타냈다.

납: 납의含量을 보면 ND~1.3ppm으로 대구아가미 젓이 1.3ppm으로 가장 높고 명란젓은 검출되지 않았다. 元¹⁸⁾이 보고한 한국산 魚類에 2.86 ~3.4ppm, 폐류에 2.15~3.8ppm보다 낮으며 池 褊 등¹⁹⁾의 어류두족류 갑각류 등의 납 함량인 0.5 ppm 이하보다는 높다. 小林²⁰⁾은 심해성 어종이 다른 어류보다 납 함량이 비교적 높다고 하였다. 食品中의 납 허용량은 우리나라 10ppm¹⁶⁾, FDA

에서 폐류에 대해 4~5ppm²¹⁾, Australia에서 해산물에 대해 2.0ppm으로 규정되어 있으므로 아직 것갈종의 납 함량은 제한치에 미치지 않는다고 보아진다.

카드뮴: 카드뮴 함량은 0.01~0.34ppm으로 田 中²²⁾등의 魚具類 103種을 실험한 결과 갑각류와 폐류에는 0.1ppm 以下 두족류에는 혼적 정도에서 0.63ppm이라고 한 보고보다 다소 낮은 경향을 보였다. 食品중의 카드뮴 함량에 대한 法律規制

를 보면 日本에서 厚生省告示로서 식품위생기준은 1.0ppm이하라고 되어있으나 수산물에 대한 명확한 규제는 없다.

구리: 젓갈의 구리 함량은 끌투기가 5.98ppm으로 가장 높으며 우리나라의 잡정기준인 10ppm²³⁾ 미국 FDA의 5~25ppm²³⁾보다 낮은 수치이다.

아연: 아연은 0.16~4.5ppm으로 계젓이 4.5 ppm으로 가장 높고 끌투기젓이 0.16ppm으로 가장 낮게 나타났다. 池邊克彥¹⁹⁾이 보고한 魚介類 및 獸鳥鯨 肉類의 중금속 함유량보다는 낮은 수치로 대체로 안정하다.

망간: 망간 함량은 0.02~0.49ppm으로 상당히 낮으며 계젓이 0.49ppm으로 가장 높고 명란젓, 창란젓이 0.02ppm으로 가장 낮았다. 조개²⁴⁾, 미꾸라지²⁵⁾, 植物性食品²⁶⁾보다 낮은 경향을 보이고 있다.

비소: 비소는 검출되지 않는 젓갈이 많으며 명란젓이 1.35ppm으로 가장 높으며 深海性魚類에 0.12~9.99ppm이 함유되어 있다는 보고²⁷⁾보다는 다소 낮았으며 해양 생물중의 비소 유기화합물은 인체에서 바로 배설되므로 독성이 낮다는 증거를 제시한 바 있다.²⁹⁾

3. 有機鹽素系 잔유농약의 함량

農藥標準品을 混合하여 分離한 gas chromatograms을 Fig. 1에 圖示하였다. 표준물질은 標準品을 混合하여 直接G.C에 注入한 것으로 β -BHC와 Heptachlor가 分離되지 않았다. I-fraction은 α -BHC 약간과 Heptachlor Aldrin, PP'-DDE, PP'-DDD, PP'-DDT가 1/2정도 검출되었다. II-fraction은 BHC 이성체들과 Heptachlor epoxide, Dieldrin, Endrin, PP'-DDD, PP'-DDT가 1/2정도 검출되었다. 試料중의 農藥의 同定은 표준품을 분리하는 방법과 마찬가지로 I-fraction, II-fraction하여 Gas chromatography에 注入하여 標準品과의 retention time^{iimeo}一致되는 것을 同定하였다. 젓갈 10종 중의 잔유농약 분석결과는 Table 4와 같다. Total BHC는 멸치젓이 1.825ppb로 가장 높으며 鈿²⁹⁾등이 보고한 생선에서의 Total BHC 10.1ppb보다 훨씬 낮고 조개류에서 Total BHC 8.7ppb보다 훨씬 낮은 수치로 나타났다. 창란젓과 명란젓이 0.3ppb, 0.319ppb로 낮은 BHC 함량을 보이고 있으며 계젓, 멸치젓에서는 DDE, Dieldrin, PP'-DDD, PP'-DDT가 다소 검출되었

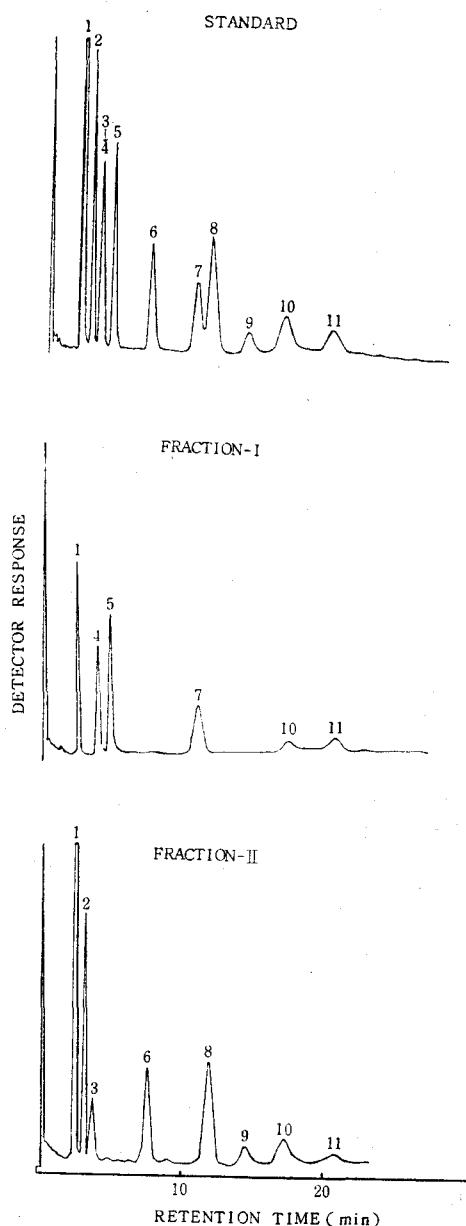


Fig. 1. Gas chromatograms of standard

Organochlorine pesticides

- 1: α -BHC, 2: γ -BHC, 3: β -BHC,
- 4: Heptachloro, 5: Aldrin, 6: Heptachlor-epoxide, 7: PP'-DDE, 8: Dieldrin
- 9: Endrin, 10: PP'-DDD, 11: PP'-DDT

Table 4. Organochlorine pesticide residues in commercial salted and fermented sea food products(wet basis, ppb)

Products code (Korean name)	α -BHC	γ -BHC	β -BHC	Total BHC	Hepta chlor	Hep. epoxide
Myeong-ran jeot	0.084	0.055	0.18	0.319	ND	ND
Dagu-a-gami jeot	0.093	0.172	0.16	0.425	ND	ND
Ban-ji-rak jeot	0.223	0.208	0.693	1.124	ND	0.018
Sae-u jeot	0.041	0.036	0.485	0.562	ND	ND
Chang-ran jeot	0.024	0.011	0.265	0.3	0.068	ND
Kol-du-gi jeot	0.471	0.41	0.29	1.171	ND	ND
Ge jeot	0.077	0.062	0.83	0.969	0.029	0.248
Myeol-chi jeot	0.815	0.05	0.96	1.825	0.053	0.065
O-jing-eo jeot	0.18	0.07	0.73	0.98	0.04	ND
Jo-ge jeot	0.26	0.13	0.51	0.9	ND	ND
Products code (Korean name)	PP'-DDD	PP'-DDE	PP'-DDT	Aldrin	Di-eldrin	Endrin
Myeong-ran deot	0.012	ND	TR	ND	ND	ND
Dagu-a-gami jeot	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ban-ji-rak jeot	ND	0.016	ND	ND	ND	ND
Sae-u jeot	0.072	0.038	ND	ND	ND	ND
Chang-ran jeot	0.314	ND	ND	ND	ND	ND
Kol-du-gi jeot	0.015	ND	ND	TR	ND	ND
Ge jeot	0.025	0.027	0.041	TR	0.08	ND
Myeol-chi jeot	0.038	0.017	0.089	ND	0.06	ND
O-jing-eo jeot	0.018	ND	ND	ND	ND	ND
Jo-ge jeot	ND	0.071	0.06	ND	ND	ND

ND: not detected TR: trace (<0.01ppb)

으나 나머지 젓갈에서는 검출되지 않았다. 명란젓은 Total BHC 0.319ppb이며 나머지 농약은 거의 검출되고 있지 않으며 Total BHC의 순은 벌치젓 > 떠프리젓 > 바지락젓 > 오징어젓 > 개젓 > 조개젓 > 새우젓 > 대구아가미젓 > 명란젓 > 창란젓의 순이었다. 벌치젓이 가장 함량이 높았는데 이는 지방의 함량이 높아 선택적으로 축적이 많이 되었으리라 본다. 金³⁰등이 보고한 현미 중 BHC의 잔유량은 2.6~10.2ppm보다 훨씬 낮았고 金³¹등이 보고한 소비육류 중 유기염소계 잔유농약의 BHC 함량이 ND~2,206ppm보다 훨씬 낮았다. 魚, 貝類에 對한 유기염소계 농약의 잔유허용량은 아직 설정되어 있지 않지만 채소류 전반에 걸쳐 total BHC 0.1ppm, Total Heptachlor 0.02

ppm으로 규정한 우리나라 잔유허용기준³²과 비교하여 볼 때 젓갈 중의 잔유농약 수준은 매우 낮은 값으로 나타나 식품위생상 안전하다고 본다.

要 約

명란젓, 대구아가미젓, 바지락젓, 새우젓, 창란젓, 풀무기젓, 개젓, 벌치젓, 오징어젓, 조개젓에 대한 重金屬 및 유기인계 残留農藥에 대한 分析결과는 다음과 같다. 수은함량은 0.11~0.46 ppm이었고, 납의 함량은 ND~1.3ppm, 카드뮴 함량은 0.01~0.34ppm이며 구리함량은 0.4~5.98 ppm, 아연함량은 0.16~4.5ppm, 망간함량은 0.02~0.49ppm으로 상당히 낮으며 비소함량은 검

출되지 않는 것 같아 많았다. 有機鹽素 잔유농약의含量은 Total BHC는 멸치젓이 0.3~1.825ppb였고 계젓, 멸치젓에서는 PP'-DDE, Dieldrin, PP'-DDD, PP'-DDT가 다소 검출되었으나 나머지 것들에서는 검출되지 않았다. 우리나라 허용기준과 비교해 볼 때 것들 중의 중금속 및 잔유농약은 식품위생상 안전하다고 볼 수 있다.

参考文獻

1. 車庸準: 釜山水產大學工學博士學位論文(1985)
2. 李應昊, 成洛珠: 韓國食品科學會誌, 9(4), 255~263, (1977)
3. 長崎龜, 山本龍男: 日水誌, 20(7), 617~620.
4. 李應昊, 金世權, 錢重均, 金洙賢, 金璽均: 金山水大研報, 22(1), 13~18.
5. Kojima, K. and araki, T.: *Environ. Qual., Saf.*, 4, 74(1975) [Chem. Abstr., 84, 149342(1976)]
6. Duggan, R.E.: *Pest Monit. J.*, 2(1), 2 (1968)
7. Knoeppler, H.O.; *Fleishwirtschaft*, 56, 1643(1976) [Chem. Abstr., 86, 41939 g (1977)]
8. Cuingamp, M.F.; Ann Hyg. Lang. Fr., Med. Nutr., 11, 217(1975) [Chem Abstr., 84, 88084y (1976)]
9. Frank, R., Smith, E.H., Braun, H.E., Holdrinet, M., and McWade, J.W.; *J. Milk Food Technol.*, 38, 65(1975)
10. 新奈川縣, 公害對策事務局; 西光印刷株式會社, 6~17, (1974)
11. 日本分析化學關東支部編; 食品編 1-b, 共立共立出版社, 5~10. (1972)
12. 日本厚生省 環境衛生局長通達; 環乳 第99號 (1974)
13. 山縣登, 大喜多敏一: 大日本圖書株式會社, 東京(1974)
14. 田世圭, 張東錫, 朴清吉, 金宗吉, 盧龍吉; 國立水產振興院研究報告(卷四) 21(1981)
15. G. Wesoöö: *Acta, Chem, Scand.*, 21, 1760, (1967)
16. 金明姬, 朴聖培: 서울保研報, 16, 47~53, 1980.
17. 金明姬, 朴聖培: 서울綜合技術試驗研究所報, 17: 72~81(1981)
18. 元鍾勳: 韓國水產學會誌, 16(1); 1~19, 1973.
19. 池邊克彥, 田中之雄, 田中涼一, 國田信治: 日本食品衛生學會誌 18(1), 86~97, (1977)
20. 小林降輔, 平田惠美子, 鹽見一雄, 山中英明, 菊池武昭: 日本水產學會誌, 45(4), 493~497 (1979)
21. Stanley, D.R. & Deborah, S.W: Proceedings seventh national shellfish sanitation work shop (FAD), 30, (1971)
22. 田中之雄, 池邊克彥, 田中涼一, 國田信治: 日食衛誌, 15(5), 390~393, (1974b)
23. 韓國食品工業協會: 食品等의 規格 및 基準, 27 (1983)
24. Toshiaki Ishii, shigeki Hirano, Mitsue Matsuba: *Bull, Sci. Fish*, 46(11), 1375~1380(1980)
25. 김희숙, 이현기: 韓國營養學會誌, 18(2), 167~172, (1985)
26. 田中之雄, 池邊克彥, 田中涼一, 國田信治: 日食衛誌 15(4), 313~319(1974)
27. 態谷昌士, 福島雄二: 日本水產學會誌 47(2), 251~254, (1981)
28. 小林降輔, 平田惠美子, 鹽見一雄, 山中英明, 菊池武昭: 日本水產學會誌, 45(4), 493~497, (1979)
29. 俞善在, 朴清吉: *한국농화학회지*, 제27권3호, 187~197(1984)
30. 金容華, 宋基俊, 李瑞來: *Korean J. Food Sci. Technol.*, 10(3), 306~312, (1978)
31. 金容華, 韓潤喜, 李瑞來: *Korean J. Food Sci. Technol.*, 13(3), 194~201(1981)
32. FAO/WHO: FAO Agricultural studies No. 841 WHO Technical Reports series No. 458, *FAO Rome*, 18(1970)