

어류통조림중의 중금속 함량에 관한 연구

최 한 영

서울보건전문대학 위생과

Studies on the Heavy Metal Contents in Canned Fishes

Han Young Choi

Department of Sanitary Science

Seoul College of Health, Seoul, Korea

Abstract

This study was carried out to determine the contamination level of heavy metals in canned fishes on the market.

Contents of tin, lead, iron and zinc were analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometer. Contents of total mercury were determined by mercury analyzer.

The results were as follows.

1. The highest value of tin was 1.7706 ± 0.3216 ppm in canned yellow pin & skip jack(mix) tuna, the lowest was 1.2109 ± 0.0769 ppm in canned mackerel pike.
2. The highest value of lead was 0.1657 ± 0.0530 ppm in canned yellow pin tuna, the lowest was 0.0335 ± 0.0100 ppm in canned mackerel pike.
3. The highest value of iron and zinc was 22.5943 ± 0.7945 ppm and 13.4556 ± 0.6774 ppm in canned sardine fish, the lowest was 4.3514 ± 0.3607 ppm and 3.8773 ± 0.1914 ppm in canned albacore tuna.
4. The total mercury contents was detected 0.0531~0.3386 ppm in three kinds of canned tuna and could not be detected with the others.

I. 서 론

食生活의 改善과 더불어 조리시간을 단축시키고 운반 및 휴대가 간편하여 장기간 보존할 수 있는 잇점이 있어 통조림식품은 그 수요가 현저히 증가되고 있다. 농수산물 통조림은 그 종류와 가공방법이 다양해지고 있으나 장기간 보존함으로써 중금속의 이상 용출이 문제가 되고 있다. pH 4.5 이하인 과실통조림에 대한 중금속 용출시험에 관해 연구한 신¹⁾, 이²⁾, 유³⁾ 등은 저장시간이 길수록 중금속 용출이 증가한다고 보고하였다. 또한 수산식품중의 중금속함량에 대한 연구 보고도 있었다.^{4)~6)} 통조림식품의 규격 및 기준⁷⁾은 주석이 150 ppm 이하(산성통조림식품 : 250 ppm 이하)로 규정되어 있을뿐 다른 금속에 대한 기준은 설정되어 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 수산 통조림식품중의 중금속 함량을 조사하여 국민보건의 기초자료를 얻고자 우리 식탁에 자주 오르는 정어리보일드 통조림의 5종의 어류통조림을 중심으로 중금속 함량을 조사하였기에 보고하는 바이다.

II. 재료 및 실험방법

1. 재 료

1) 시 료

본 실험에 사용된 시료는 시판되는 정어리, 고등어, 꽁치 및 참치류(3종) 통조림을 각각 6~7 개씩 구입하여 사용하였다.

2) 시 약

본 실험에 사용된 시약은 특급을 사용하였으며 물은 이온교환수지를 통과한 P.W를 사용하였고 표준용액은 일본 관동화학(주)

제품을 희석하여 사용하였다.

3) 장 치

주석, 납, 철, 아연은 Perkin-Elmer 306 형 원자흡광광도계(A.A.S)를 사용하였으며, 수은은 일본 SugiYamagen 회사의 253R 형 수은 분석기를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 주석, 납, 철, 아연

시료를 각각 균일하게 분쇄 혼합한 후 2~4g을 정확히 취하여 Fig. 1과 같은 방법으로 실험하였으며 A.A.S의 측정조건은 Table 1과 같다. 먼저 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성된 표준용액의 검량선에 의하여 함량을 계산하였으며 공시험에 대해서도 동일한 조작을 하여 결과를 보정하였다.

2) 수 은

시료를 균일하게 분쇄한 후 20~50 mg을 정확히 취하여 수산화칼슘 소량과 함께 시료 boat에 넣고 전기로에 넣어 1.0 L/min의 산소를 공급하면서 약 800°C로 가열하여 5분간 연소한다. 이 사이 원자화된 시료중의 수은은 포집제상의 gold amalgam으로 포집된다. 다음 포집제를 약 500°C로 급격히 가열하여 gold amalgam을 분해시켜 유리된 수은증기를 flammless 원자흡광법의 측정 cell로 보내져 253.7 mm에서 흡광도를 측정한다. 검량선은 수은 1 ppm 표준용액을 microsylinge로 각각 5, 10, 15, 20 ml씩 취하여 분말수산화칼슘 소량을 가한 boat에 넣고 위 실험방법과 동일하게 실험하여 얻은 검량선은 Fig. 2와 같으며 이것에 의하여 시료중의 총 수은 함량을 계산하였다.

Table 1. Analytical condition of A.A.S.

Method Element	Flamless method		Flame method	
	Sn	Pb	Fe	Zn
Wave length(nm)	286.3	283.3	248.3	213.9
Lamp current(mA)	30	10	25	15
Slit	4(0.7)	4(0.7)	4(0.7)	4(0.7)
Gas flow	50	50	Acetylene 4 L/min	4 L/min
Charring temp	500°C	500°C	Air 13 L/min	13 L/min
Atomizing temp	2500°C	2000°C		
Range	5	10	5	10
Sample size(ppm)	0.1~1.0	0.1~1.0	1.0~5.0	1.0~10.0

III. 결과 및 고찰

시판 정어리, 고등어, 콩치통조림과 3종의 참치류 통조림의 주석, 납, 철, 아연, 수은함량을 분석한 결과는 Table 2 및 3과 같다.

1) 주 석

통조림중의 주석함량은 1.0111~2.3531 ppm으로 Fig. 3에서와 같이 나타났으며, 평균함량은 1.2109~1.7706 ppm 범위를 나타냈다. 가장 낮게 검출된 콩치보일드통조림은 1.2109(1.0111~1.3579) ppm 이었고 황다랑어와 가다랑어 혼합통조림이 1.7706(1.0939~2.3531) ppm으로 가장 높게 나타났다. 통조림 식품은 주로 tin plate에 의한 위생관에 식품을 넣고 가열살균하여 밀봉한 것으로 장기간 보존함으로써 주석, 납, 철 등의 이상 용출이 식품위생상 문제가 되고 있다. 주석에 의한 식중독의 예로는 Belgium, France에서 생과자 제조시 소맥분에 염화제일주석을 혼합사용하여 중독된 사례가 보고되었으며⁸⁾ 1963년 일본에서 열차내에서 구입한 오렌지쥬스통조림을 마시고 식중독이 발생한 사례가 있다.⁹⁾ 임⁹⁾은 금강유역의 담수어중 근육에 평균 0.1563~0.1856 ppm, 뼈에 평균

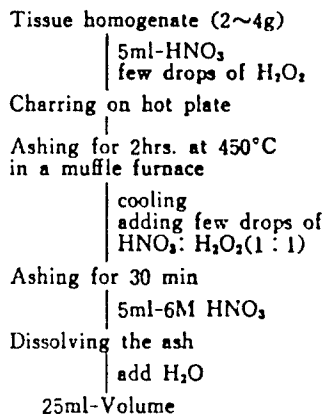


Fig 1. Determination method of heavy metals in canned food.

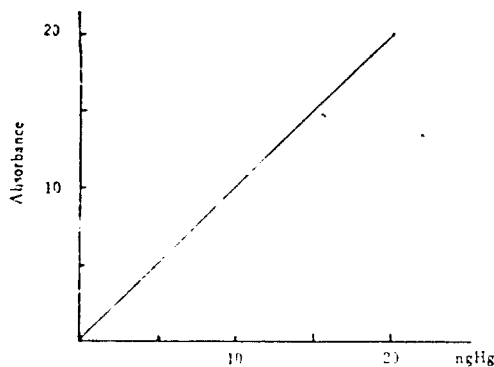


Fig 2. Standard calibration curve.

0~2.8105 ppm의 주석이 함유되었다고 하였는데 이는 본 실험결과와 비슷한 결과를 나타내는 것으로 보아 주석의 이상용출이 나타나지 않는 것으로 사료된다.

2) 납

3종의 다랑어통조림의 납함량은 Table 2에서와 같이 0.0162~0.4791 ppm, 그 이외의 통조림에서는 0.0051~0.1688 ppm의 범위였다. 가장 낮게 검출된 콩치통조림은 0.0335 (0.0065~0.0798) ppm, 가장 높게 나타난 황다랑어통조림은 0.1657(0.0512~0.4791) ppm으로 참치류 통조림에서 높은 함량을 나타내고 있다. 각국의 식품에 대한 납 허용기준을 보면 미국의 경우 일반식품에서 2.75 ppm, 일본은 농산물에서 1.0~5.0 ppm, 카나다는 수산물에서 10 ppm 등으로 규정되어 있으며⁴⁾ 우리나라에서는 일반식품에 10 ppm으로 정해져 있다.⁷⁾ 원⁴⁾이 보고한 어개류종의 납함량은 0.06~3.80 ppm, 송⁵⁾은 수산식품에서 0.03~7.00 ppm으로 보고하였는데 본 실험치와 큰 차이를 나타내고 있다. 이는

통조림의 가공 제조과정에서 함량이 낮은 것으로 사료되며 어류통조림의 pH가 7.1~7.9로 보고한 이²⁾에 따르면 위생관리에서의 납의 용출은 우려할 만하지 않다.

3) 철

철은 hemoglobin, myoglobin, cytochrom과 hemoenzyme 등의 구성요소로서 산소운반 및 세포내 산화 환원반응을 촉매하는 필수 무기원소중의 하나이다. 동물성 식품에 함유된 철이 식물성식품에 함유된 철보다 높은 흡수율을 보이며 1일 권장량은 10~18 mg¹⁰⁾로서 필요량을 보충하여 주지 않으면 철결핍성빈혈을 나타낸다. Table 2에서와 같이 철의 함량은 2.8894~26.0177 ppm을 나타냈고 Fig. 3을 보면 평균 4.3514~22.5946 ppm으로 큰 차이를 보이고 있다. 정어리보일드통조림에서 22.5943(19.9439~26.0177) ppm으로 가장 높은 함량을 나타냈고 날개다랑어통조림이 4.3514(2.8894~7.5981) ppm으로 가장 낮은 함량을 나타냈다. 참치류 통조림은 4~11 ppm 범위를 나타냈으며 그

Table 2. Contents of Heavy Metals in Canned Fishes.

Classification species	Tin(ppm)	Lead(ppm)	Iron(ppm)	Zinc(ppm)
Sardine	1.3889±0.0304 ^a	0.0488±0.0136	22.5943±0.7945	13.4556±0.6774
	1.3050~1.4365 ^b	0.0188~0.1058	19.9439~26.0177	11.5012~16.4592
Mackerel	1.3757±0.1208	0.0416±0.0257	14.8309±0.5410	11.1464±0.7347
	1.0355~1.5732	0.0051~0.1688	12.9074~17.1101	8.2149~14.1739
Mackerel Pike	1.2109±0.0769	0.0335±0.0100	18.5280±0.2990	11.3611±0.3342
	1.0111~1.3579	0.0065~0.0798	17.1648~19.4232	10.3635~12.4699
Albacore	1.3997±0.0846	0.1513±0.0369	4.3514±0.3607	3.8733±0.1914
	1.1582~1.6681	0.0162~0.3844	2.8894~7.5981	2.5385~5.1165
Yellow Pin	1.4147±0.0878	0.1657±0.0530	7.8943±0.5412	3.9076±0.2285
	1.1313~1.6623	0.0512~0.4791	5.2049~9.4108	3.2816~5.3368
Yellow Pin&Skip Jack(Mix)	1.7706±0.3216	0.1085±0.0288	11.8206±0.4272	7.7451±0.6671
	1.0939~2.3531	0.0430~0.3200	9.1375~14.0684	4.8494~10.7848

a : Mean±SE

b : Values in parentheses indicate minimum to maximum.

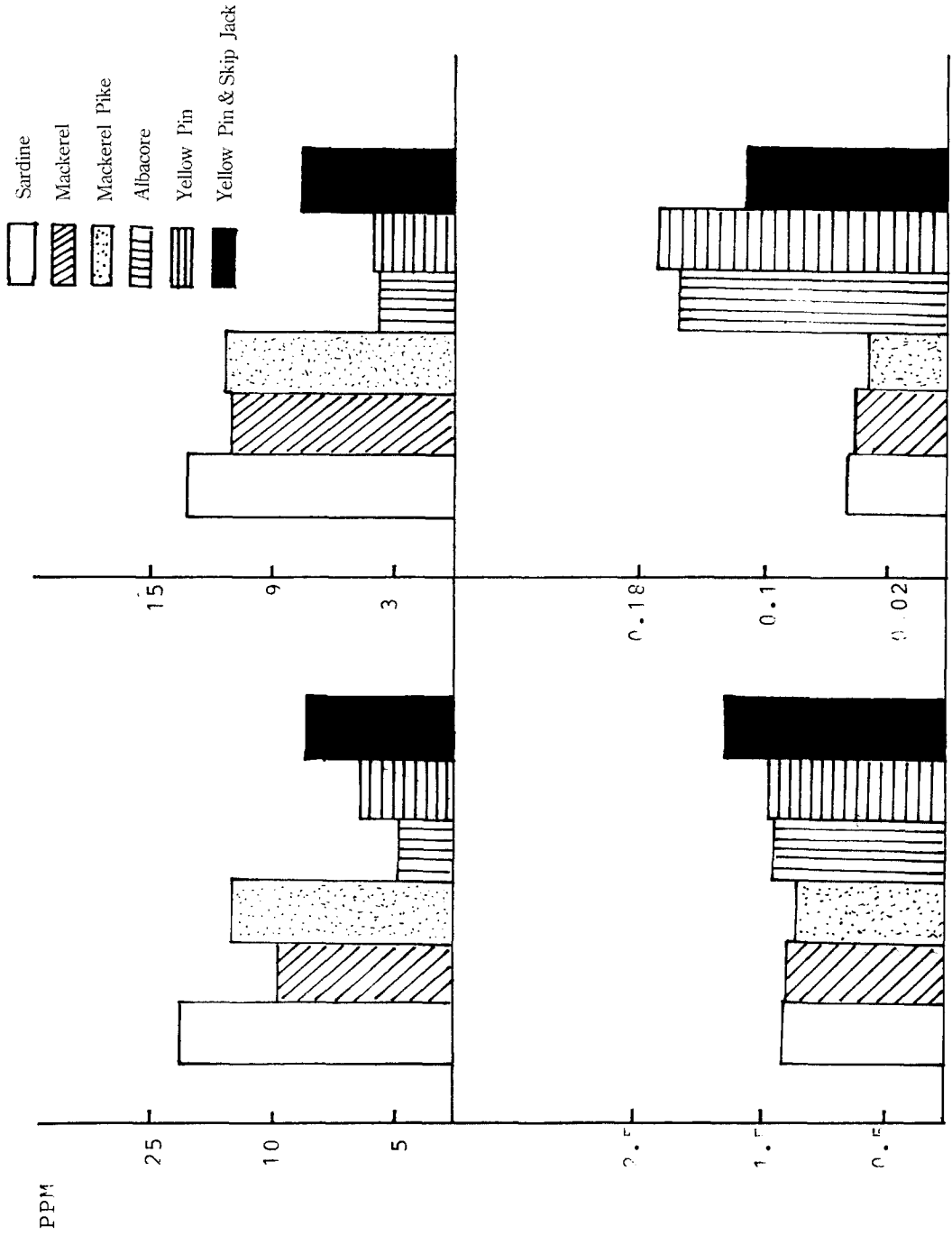


Fig 3. Histogram of heavy metal contents in canned fishes.

외의 통조림에서는 14~22 ppm 으로 큰 차이를 나타내고 있다. 식품영양가표¹⁰⁾에 의한 철 함량을 보면 정어리통조림 8.0 ppm, 고등어통조림 2.6 ppm, 꽂치통조림 1.7 ppm 으로 본 실험치와 큰 차이를 나타내나 가다랑어통조림과 황다랑어통조림에서 8.0 ppm 으로 본 실험결과와 비슷한 경향을 보이고 있다.

유³⁾등은 36±2°C, 60 일 후 위생관에서 약 6.0 ppm 까지 철이 용출된다고 하였다. 따라서 어류통조림에서 약간의 철이 용출된다고 추측되나 크게 우려되지는 않는다.

4) 아 연

아연함량은 2.5385~16.4592 ppm 으로 통조림에 따라 큰 차이를 나타냈으며 평균함량은 3.8733~13.4556 ppm 의 범위를 나타냈다. 가장 높게 검출된 통조림은 정어리로서 13.4556(11.5012~16.4592) ppm 이었고 날개다랑어통조림이 3.8733(2.5385~5.1165) ppm 으로 가장 낮게 나타났다. 1975년 송¹¹⁾은 멸치에서 28.4~110.9 ppm(평균 58.0 ppm), 오징어 56.4~64.5 ppm 의 아연이 검출되었다고 보고하였고, 한⁹⁾은 고등어 조직부위에서 4.6841~7.0062 ppm, 머리부위에서 5.1551~29.6729 ppm 의 함량을 나타냈다고 하였다. 본 실험결과 아연함량은 2~16 ppm 의 범위로서 Giaccia^{11,12)}가 보고한 2.15~13.52 ppm, Walter가 보고한 2.89~14.5 ppm 과 거의 일치하는 경향을 보이고 있다. 다량의 아연을 섭취함으로써 아연염의 중독을 일으킬 수 있는데 대개 해역의 굴에서 비정상적인 다량(굴의 생중량에 900 ppm)의 아연이 함유되는 경우도 있다.¹³⁾ 아연이 인체에 필수적인 미량원소로 알려진 이래 각국에서 권장량을 설정하였는데 식생활 형태에 따라 다르나 1일 성인의 평균 아연 섭취량을 미국은 12~15

mg, 일본 14 mg, 인도 14~24 mg 정도라 할 때¹⁴⁾ 우리나라 식생활 형태로 통조림식품에서의 아연 섭취량이 식품위생상 문제된다고 생각되지는 않는다.

5) 수 은

시판정어리, 고등어, 꽂치보일드통조림과 3종의 참치류 통조림의 수은함량을 조사한 결과는 Table 3 과 Fig. 4 와 같이 정어리, 고등어, 꽂치통조림에서는 검출되지 않았다. 참치류 통조림에서 0.0312~0.5194 ppm 으로 나타났고 평균 0.0513~0.3386 ppm 의 범위로 나타났다. 가장 높은 함량을 나타낸 날개다랑어통조림은 평균 0.3386(0.1736~0.5194) ppm 이었고 황다랑어와 가다랑어 혼합통조림은 0.0531(0.0312~0.0923) ppm 으로 가장 낮은 함량을 나타냈다. 강¹⁵⁾은 생고등어의 조직부위에서 평균 0.0881±0.0322 ppm, 뼈 부위에서 0.0534±0.0109 ppm, 생꽂치 조직에서 0.1716±0.0421 ppm, 뼈에서 0.1089±0.0423 ppm 으로 보고했는데 고등어, 꽂치통조림과 현저한 차이를 나타내는 것은 통조림 제조과정에서 가열처리시 수은이 승화된 결과라고 추측된다. Vidaparvanch¹⁶⁾는 Canned tuna fish(*Euthynnus finis*)에 평균 0.30(0.20~0.44) mg/kg 의 수은이 검출되었다고 하였고 Richard A. Grig¹⁶⁾ 등은 어종별, 부위별, 지역별로 차이는 있으나 평균 0.080~0.707 ppm 범위를 나타낸다고 하였는데 이는 다른 어류보다 약간 높은 함량을 보이고 있다. 미국에서는 다랑어 통조림에서 수은이 검출됨으로써 100 만개의 다랑어 통조림을 회수한 일이 있으나 FDA 는 소비자에게서 몰수한 통조림이 우리의 건강에 어떠한 해도 주지 않는다고 보증하고 있다.¹⁷⁾ 한편 FAO/WHO 에서는 1 주간 수은 잠정섭취 허용량

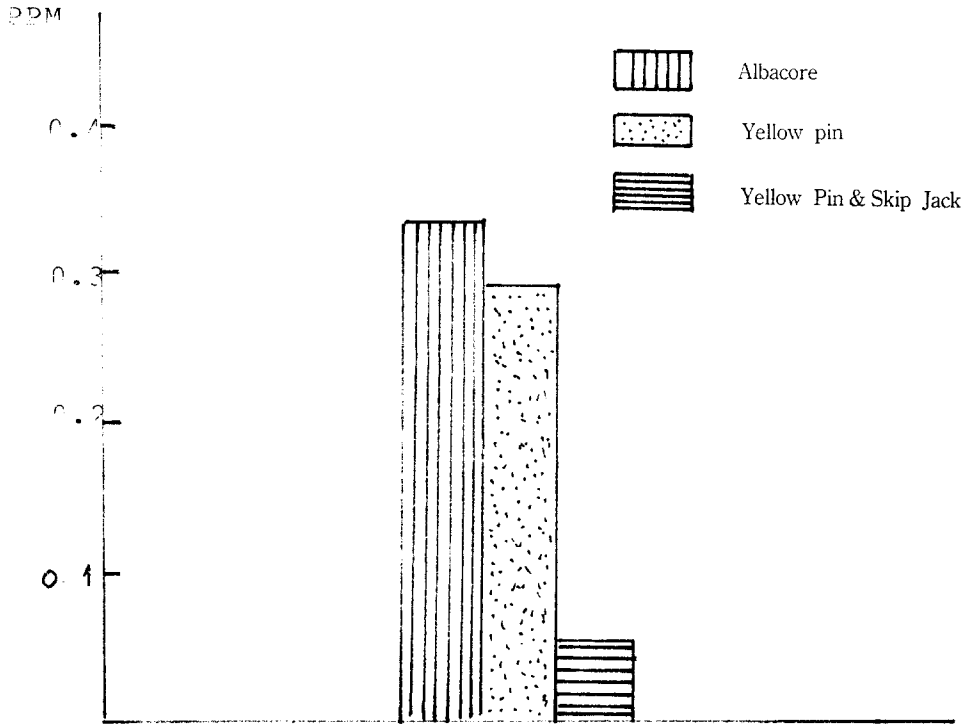


Fig 4. Histogram of total mercury contents in canned fishes.

을 총 수은으로 0.5 ppm 으로 정하고 있고 일본의 경우 어개류중의 수은 잠정기준을 0.4 ppm 으로 정하고 있어 본 실험에 사용된 어류통조림은 일본의 잠정기준을 초과하지 않고 있다. 그러나 참치류 통조림의 수은 함량에 대한 조사연구를 계속하여야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

시판되고 있는 어류통조림을 획득하여 중금속 함량(주석, 납, 철, 아연, 수은)을 분석한 결과 다음과 같았다.

1. 주석은 황다랑어와 가다랑어 혼합통조

Table 3. Contents of Total Mercury Metals in Canned Fishes.

Classification species	Mercury(ppm)
Sardine	ND
Mackerel	ND
Mackerel Pike	ND
Albacore	0.3386± 0.0249 ^a 0.1736~0.5194 ^b
Yellow Pin	0.2949± 0.0740 0.0381~0.4894
Yellow Pin&Skip Jack(Mix)	0.0531± 0.0099 0.0312~0.0923

a : Mean± SE

b : Values in parentheses indicate minimum to maximum.

ND : Nondetet.

림에서 1.7706 ± 0.3216 ppm 으로 가장 높게 나타났으며 콩치통조림이 1.2109 ± 0.0769 ppm 으로 가장 낮게 나타났다.

2. 납에 있어서는 황다랑어통조림이 0.1657 ± 0.0530 ppm 으로 가장 높았고 콩치통조림이 0.0335 ± 0.0100 ppm 으로 가장 낮았다.

3. 철과 아연함량이 가장 높은 통조림은 정어리인데 22.5943 ± 0.7945 ppm 및 13.4556 ± 0.6774 ppm 이었고 가장 낮은 날개다랑어 통조림은 4.3514 ± 0.3607 ppm 및 3.8733 ± 0.1914 ppm 을 나타냈다.

4. 수은함량은 참치류 통조림에서 평균 $0.0531 \sim 0.3386$ ppm 범위로 나타났으며 다른 통조림에서는 검출되지 않았다.

참 고 문 헌

1. 신정대의 2인 : 원자흡광분석법에 의한 식품중 금속류에 관한 연구 : 서울시위생연구소보, 8 : 23, 1972.
2. 이덕행 : 식품중의 미량금속에 관한 조사연구 : 서울시보건연구소보, 11 : 181, 1975.
3. 유방열, 이하봉 : 통조림식품 중 유기산 첨가시 함량에 따른 중금속 용출 경시 변화 : 서울시 종합기술시험연구소보, 17 : 110, 1981.
4. 원종훈 : 한국산 어패류중의 수은, 카드뮴, 납, 구리의 함량 : 한수지, 6 : 1, 1973.
5. 송 철 : 수산식품중의 유해성 미량금속에 관한 연구 : 보건장학회보 논문집, 4 : 32, 1975.
6. 한선희 : 시판어류중의 Cd, Zn 함량에 관한 연구 : 서울대학교 대학원 석사논문, 1979.
7. 식품중의 규격 및 기준 : 보건사회부, 1983.
8. 加賀豆洋藏 : 위생화학회지, 6 : 81, 1958.
9. 임병순 : 금강유역 담수어중 중금속함량 연구 : 고려대학교 대학원 석사논문, 1980.
10. 한국인 영양권장량 : FAO 한국협회, 1980.
11. Ciusa, W. and Giaccio, M : Trace element content in fish from the Eolian and Tremiti Islanols, Chemical Abstracts 83 : 142, 1975.
12. Giaccio, M. and Giusa, W : Copper zinc, Cadmium mercury, and lead content in some fish species from the Sigurian sea, Chemical-Abstracts 83 : 142, 1975.
13. 정동효 : 식품의 독성 : 현대과학신서, 121, 1982.
14. 강희곤 : 시판어류중의 Hg, Cd 함량에 관한 연구 : 서울시 종합기술시험연구소보, 17 : 129, 1981.
15. Vidaparvanch : An Investigation on the Mercury contamination of percian Gulf Fish : Bull Envirenm, Contam, Toxicol 23 : 357, 1979.
16. Richarel, A.Gerig and Judich Krzynowek : Mercury concentrations in three specilk of tuna collected from Various Oceanic water, Bull Environm Contam, Toxicol 22, 12 : 120, 1979.
17. M.A.Benavele : The chemical We Eat Ammerican Heritage press, N.Y, 1971.