

캔 오렌지주스의 중금속 함량

李 瑞 來 / 이화여대 식품영양학과 교수

공업의 급속한 발전과 인간활동의 증가는 重金屬에 의한 환경오염을 초래하게 마련이고 식품오염을 거쳐 국민보건상의 危害因子로 작용하게 된다.

금속원소중에서 납(Pb)과 주석(Sn)은 食品容器에서 유래되는 유독성분으로서 식품위생상의 문제때문에 국내외를 막론하고 法的規制의 대상이 되고 있다.

식품용기중에서 주석캔(tin can)은 강철판을 주석으로 도금하고 그 표면에 락카피막을 만들며 용기의 이음새 부분은 납땜을 한다. 이때 납땜은 캔에 담긴 식품에 납을 오염시키고 내부에 피막을 씌우는 것도 별 효과를 없다. 더우기 캔주스를 개봉후 그대로 실온이나 냉장고에 보관하면 납과 주석 함량이 크게 증가한다. 최근에는 과일주스용 캔의 이음새를 전기용접으로 하므로 그 효과가 기대된다.

현재 우리나라의 식품위생법에서 과채류음료에 대한 중금속의 許容基準을 보면 납 0.3mg/kg, 주석 150mg/kg으로 되어 있고 캔 포장제품의 권장流通期限은 24개월이다. 한편 미국에서는 어린이가 납땜캔중의 과일음료를 마시고서 중독을 일으켜 식품중 납 기준을 과일음료는 0.08mg/kg, 기타 식품은 0.25mg/kg으로 낮추려고 입법 예고하였다(Federal Register, 1993.4.1). 최근 국내에서는 캔 주스의 소비량이 크게 증가하고 있고 중금속에 의한 식품오염이 우려되고 있으므로 이와 관련된 연구가 요청된다.

따라서 캔용기에 포장된 과일주스의 중금속 汚染實態와 아울러 開封후 저장기간에 따른 중금속의 溶出狀態를 보기 위하여 시중에서 유통되고 있는 캔 오렌지주스의 납과 주석 함량을 측정하였고 개봉후 이들 원소의 함량변화를 조사하였다. 食品産業界에서는 통조림 캔에 대한 體系的 研究를 실시하여 가공식품의 중금속 오염이 사회문제화 되기 이전에 현명하게 대처하게 되기를 바란다.

1. 試料의 수집, 저장 및 분석

1) 流通 주스의 수집 : 주석캔(tin can)에 들어있는 가당 오렌지주스(50% 과즙음료)로 한 캔당 190g 중량의 2개회사 제품을 1992년 1월부터 8월에 걸쳐 서울시내 7개구에 있는 슈퍼마켓에서 무작위로 총 53개를 수집하였다.

2) 주스의 開封 저장 : 한 캔당 1400g 중량의 가당 오렌지주스(50% 과즙음료)를 구입하여 용기의 윗면에 두곳의 구멍을 뚫고 실온(8월)과 냉장고(4°C)에 보관하면서 일정시간 간격으로 분석하였다. 또한 개봉한 시료를 유리컵에 옮겨서 PE랩으로 덮고 실온과 냉장고에 보관하면서 일정한 시간간격으로 분석하였다.

3) 금속원소의 分析 : 시료중 Pb의 정량은 식품공전에 따라, Sn의 정량은 미국 AOAC법에 따라 실시하였다. 즉 오렌지주스 100ml를 취하여 습식분해를 시킨 후 추출과정을 거쳐

원자흡광분광광도계(Perkin Elmer Co. 모델 2380)로 air-acetylene을 이용하여 두 금속원소의 농도를 각각 측정하였다.

2. 流通되는 瓊斯의 重金屬 含量

시중에서 유통되고 있는 오렌지쥬스중 Pb와

Sn농도를 분석한 결과는 표1과 같다. 53개 시료의 평균치를 보면 Pb 0.23mg/kg, Sn 41mg/kg로서 Pb는 과채류음료에 대한 허용기준인 0.3mg/kg의 75% 수준이었고 Sn은 허용기준인 150mg/kg의 27% 수준이었다. 분석한 53개 시료중 Sn농도가 허용기준을 초과하는 시료는 하나도 없었으나 Pb농도가 許容基準을 超過하는 시료는 9개로 전체의 17%를 차지하였다.

표 1. 캔 오렌지쥬스의 중금속 검출빈도(53개 시료중)

검출범위(mg/kg)	납(%빈도)	검출범위(mg/kg)	주석(%빈도)
<0.1	13.2	<20	5.7
0.11~0.20	35.8	21~40	47.2
0.21~0.30	34.0	40~60	35.8
>0.30	16.9	61~80	11.3
평균농도	0.23mg/kg	평균농도	41mg/kg
법적 허용기준	0.3mg/kg	법적 허용기준	150mg/kg

수집한 53개 오렌지쥬스의 Pb와 Sn농도를 brand 별로 보면 표2와 같다. Pb의 평균농도는 brand A 0.24mg/kg, brand B 0.21mg/kg으로서 5% 유의수준에서 t-test 결과 brand

간에 유의적 차이가 없었다. 한편 Sn의 경우는 brand A 32mg/kg, brand B 54mg/kg으로서 brand 간에 유의적 차이가 있었다.

표 2. 캔 오렌지쥬스의 브랜드별 중금속 검출현황

분 석 결 과	브랜드 A	브랜드 B
분석 시료수	32개	21개
납-검출범위(mg/kg)	0.02~0.66	0.02~0.53
평균치 (mg/kg)	0.24	0.21
기준초과빈도	25% (8개)	5% (1개)
주석-검출범위 (mg/kg)	17~49	37~76
평균치 (mg/kg)	32	54
기준초과빈도	0	0

두 제조회사에서 생산된 오렌지쥬스의 제조후 經過期間에 따른 Pb 및 Sn농도를 비교한 결과는 그림 1,2와 같다. 식품위생법에서 과채류음료의 권장유통기한은 캔제품일 경우 24개월로 되어있다. 본 실험에 제공된 53개 시료중 권장유통기한을 초과한 것은 3개였으나 이들 시료의 중금속 농도는 허용기준을 초과하지 않았다. 한

편 Pb의 허용기준이 초과된 9개 시료중 brand A는 8개, brand B는 1개를 차지하였다.

流通期間과 Pb농도간의 聯關性에 대한 유의성 검정결과 두 변수간에는 상관관계가 없었다. 한편 경과기간과 Sn농도간의 연관성에 대한 유의성 검정 결과 두 brand 모두 상관관계가 있었다. 제조후 경과기간에 따른 Sn농도의

회귀방정식에 의하면 brand A, B에서 기울기는 각각 0.68, 0.64로 한달이 경과 할 때 마다 평균 0.66mg/kg씩 증가한다고 볼 수 있다. 밀폐된 용기내에서 Sn의 용출현상은 점선으로 표시한 바와 같이 제한된 산소농도 때문에 유통 기간 초기에는 그의 용출이 빨랐으나 후기

에는 그의 용출이 매우 완만해진다고 할 수 있다. 이러한 결과는 미국에서 시판되고 있는 grapefruit 주스의 Sn농도가 제조후 경과기간에 따라 증가한다는 Rouseff 등의 결과와 비슷하다.

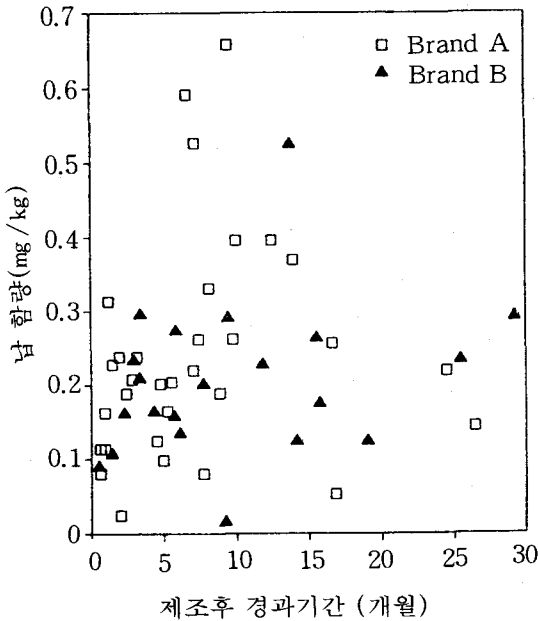


그림 1. 캔 오렌지주스의 유통기한에 따른 납 함량

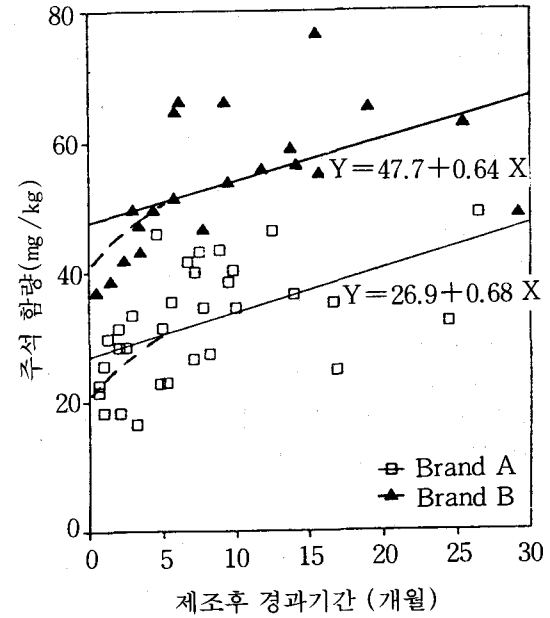


그림 2. 캔 오렌지주스의 유통기한에 따른 주석 함량

3. 주스의 開封後 증금속 함량의 變化

캔 오렌지주스를 개봉한 후 더운 계절인 8월에 그대로 실온에 보관하면서 pH 및 증금속 농도를 분석한 결과는 그림3과 같다. 개봉 즉시 pH는 3.3~3.4이었고 저장기간중 두 brand 모두 pH의 큰 변화는 없었다.

Pb농도를 보면 두 brand에서 개봉즉시 0.14~0.18mg/kg이었으나 보관기간 1일 경과에 따라 0.01mg/kg씩 증가하여 7일후에는 저장전의 40~70%나 증가하였다. 물론 개봉후 7일후에는 주스의 품질에 손상을 가져와 그대로 음용하기에는

적합하지 못하였다.

Sn농도를 보면 개봉즉시 50~65mg/kg으로서 개봉후 1일에 평균 10~15mg/kg씩 증가하여 7일후에는 처음의 2.7배가 되었다. Sn농도는 두 brand 모두 개봉후 급속히 증가하였는데 이러한 현상은 계속적으로 공급되는 산소가 주석의 용출을 촉진하였기 때문이라 생각된다.

오렌지주스를 개봉후 그대로 냉장고에 보관한 경우에도 비슷한 경향을 보여주었다. 본 실험에서 권장유통기한 안에 있던 50개 시료중 18%에 해당하는 9개 시료가 이미 Pb에 대한 허용기준을 초과했던 것을 감안하면 현재 유통되고 있는 캔 주스를 개봉한 후 그대로 보관하

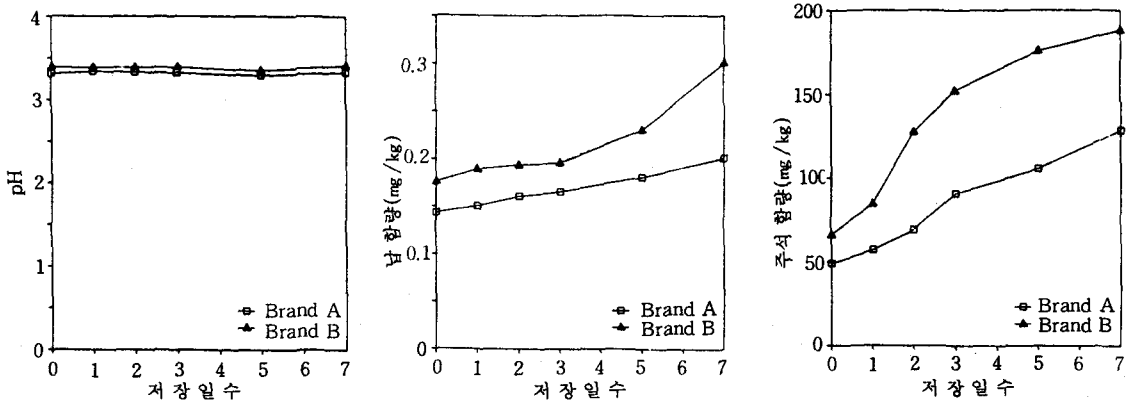


그림 3. 캔 오렌지주스의 개봉후 실온보관시 품질변화

개 되면 Pb와 Sn에 대한 허용기준을 초과하는 경우가 더 많아질 것으로 예상된다. 특히 brand B는 개봉후 중금속의 용출이 심한 것으로 나타났다.

캔주스를 개봉한 후 곧 유리컵에 옮겨담아 냉장고에 보관하면서 분석한 결과 3일동안은 pH, Pb 및 Sn농도에서 큰 변화가 없었다. 따라서 캔 주스는 개봉후 1일이내에 마시던가 아니면 유리용기에 옮겨 놓는것이 바람직하다는 결론을 내릴 수 있었다.

4. 맺 는 말

최근 우리나라는 産業化에 따라 환경오염과 건강위해에 대한 우려가 고조되고 있다. 이와 아울러 식품의 安全性에 대한 논란이 간헐적으로 일어나고 있고 중금속에 의한 食品汚染 문제가 큰 관심사로 대두되고 있다.

식품중의 重金屬은 식품원료뿐만 아니라 기구, 용기, 포장재료에서 유래될 가능성이 크며 그중 캔 容器로 부터 납과 주석의 溶出문제는 오래전부터 인식되어 규제대상이 되어왔다. 국내에서도 캔 제품의 사용량이 많아짐에 따라

중금속의 오염을 경계해야 할 단계에 이르렀다고 생각하여 예비적인 실험을 수행한 결과 제품에 따라 法的 許容基準을 超過하는 事例가 발견되고 있으므로 캔용기에 대한 體系的인 研究를 수행하여 豫防的인 對策을 강구해야 될 것이다.

참 고 문 헌

1. Rouseff, R. L. and Ting, S. V. : Lead uptake of grapefruit juices stored in cans. J. Food Sci. 45, 965(1980)
2. Rouseff, R. L. and Ting, S. V. : Effects of pH, storage time and temperature on the tin content of single strength canned grapefruit juice. J. Food Sci. 50, 333(1985)
3. 이덕행 : 식품중의 미량금속에 관한 연구. 서울시 보건연구소보 11, 181(1975)
4. 이혜선, 이서래 : 캔 오렌지주스의 중금속 함량 및 개봉저장중의 변화. 한국식품과학회지 25(2), 165(1993)