

유통 갑각류 중 중금속 함량

김미혜* · 이윤동¹ · 박효정¹ · 김은정¹ · 이종옥¹

식품의약품안전청 국립독성연구원 위해성연구부 · 식품의약품안전청 식품규격평가부

Contents of Toxic Metals in Crustaceans Consumed in Korea

Meehye Kim*, Yun Dong Lee¹, Hyo Jung Park¹, Eun Joung Kim¹, and Jong Ok Lee¹

Department of Risk Analysis, National Institute of Toxicological Research, Korea Food and Drug Administration

¹Department of Food Standard Evaluation, Korea Food and Drug Administration

There are few studies on toxic metals in crustaceans available in Korea. Therefore, this study was conducted to estimate contents of toxic metals in crustaceans (n=58). Samples were digested with acids and analyzed by inductively coupled plasma spectrometer (ICP) or atomic absorption spectrometer (AAS) for lead (Pb), cadmium (Cd), and arsenic (As). Mercury (Hg) contents were determined using mercury analyzer. Toxic metal contents [minimum-maximum (mean), mg/kg] in crustaceans were as follows; Hg 0.004-0.28 (0.06), Pb ND-0.31 (0.03), Cd 0.003-0.92 (0.14), and As 0.01-35.9 (6.63). Our results demonstrated that metal contents in crustaceans on Korean markets were similar to those reported in other countries. Our average weekly intakes of Pb, Cd, and Hg from crustaceans were lower than 1% of Provisional Tolerable Weekly Intakes (PTWI) set by Joint FAO/WHO Expert Committee for food safety evaluation.

Key words: crustaceans, lead, cadmium, mercury, arsenic

서 론

급속한 산업 발달로 인해 환경이 오염됨에 따라 식품의 오염도 증가되고 있다. 오염물질들은 토양, 공기 등 자연계에 다양하게 존재하고 있으며, 또한 식품의 제조·가공 및 조리 과정에서 생성될 수 있다(1,2).

중금속은 자연 발생적 또는 인간 활동에 의한 오염물질의 유입으로 해수에 존재하고 있으며, 연안해역에 유입된 중금속류는 1차적으로 플랑크톤에 오염되어 생태계의 먹이 사슬을 통하여 수중 생물에 점차 축적하게 된다(3-5). 수은, 납, 카드뮴 등의 중금속은 고유한 독성을 갖고 축적성이 강하며 식품중의 함량, 존재형태 등에 따라 인체에 미치는 영향이 다를 수 있다(6-8).

어류, 갑각류 등 수산물의 섭취량이 점진적으로 증가됨에 따라 이들 식품에 대한 안전성 확보가 대두되고 있으며, 납, 카드뮴 등 중금속 오염 가능성이 높아 우리나라에서는 어류중 납, 카드뮴 규격이 설정되어 있다(9). 지금까지 수산물 중 어패류 등은 중금속 함량에 대한 결과가 보고된 바 있으나(10) 갑각류에 대해서는 국내에서 거의 연구결과가 보고된 바가 없으므로 갑각류중 중금속 함량에 대한 실태파악 및 섭취량에 대한

안전성 평가를 하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

실험재료

실험에 사용한 조사대상 식품은 우리나라에서 유통되는 수산물 중 꽃게(blue crab), 기타게(other crabs), 꽃새우(rough shrimp), 기타새우(other shrimps), 닭새우(spiny lobster), 갯가재(squilla) 등 갑각류 총 58건으로 전국(9개도) 도매시장, 재래시장 등에서 구입한 후 가식부의 일정량을 취해 균질화한 후 시료로 사용하였다. 균질화한 시료는 폴리에틸렌 용기에 담아 냉동보관 후 분석에 사용하였다.

대상금속으로는 수은(Hg), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As)를 분석하였다. 중금속 분석에 사용된 시약은 미량금속분석용 특급 시약을 사용하였으며, 수은 측정용 시약은 첨가제로서 무수 산화알루미늄(Nakari Chem. Ltd., Japan) 및 무수 탄산나트륨(Nakari Chem. Ltd., Japan)과 수산화칼슘(Nakari Chem. Ltd., Japan)을 1:1(w/w)로 혼합한 것을 800°C에서 2시간 가열처리한 후, 방냉하여 사용하였다. 납, 카드뮴, 비소 측정을 위한 전처리에는 황산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea) 및 질산(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea)을 사용하였다. 또한 표준용액은 각 중금속의 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd., Japan)을 사용하여 수은은 0.001% L-시스테인용액으로, 납과 비소는 0.2% 질산, 카드뮴은 0.3% 질산 용액으로 희석하여 사용하였다. 증류수는 재증류 후 이온을 제거시킨 탈이온수를 사용하였다.

*Corresponding author: Meehye Kim, Department of Risk Analysis, National Institute of Toxicological Research, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyung-gu, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1783
Fax: 82-2-380-1786
E-mail: meehkim@kfda.go.kr

Table 1. Operating condition of mercury analyzer

Classification	Heating condition	Standard solution	Sample
Mode selector		1	2
	1st step	1 min	10 min
	2nd step	4 min	6 min
Additive		Unnecessary	M+S+M+B+M or B+S+B+M ^(1,2)

¹⁾M: sodium carbonate anhydrous : calcium hydroxide = 1 : 1 (w/w).

²⁾B: aluminium oxide anhydrous, S: sample.

Solid sample: M+S+M+B+M, liquid sample: B+S+B+M.

Table 2. Operating conditions of ICP and AAS

ICP		AAS	
Classification	Condition	Element	Condition
			Wavelength (nm)
			283.3
			Low slit (nm)
			0.7
			Temperature
			pyrolysis (°C)
			900
			atomization
			1600
			Wavelength (nm)
			193.7
Sample gas flow(L/min)	0.5	Pb ¹⁾	Cell temperature(°C)
Plasma gas flow(L/min)	11.0		900
Auxiliary gas flow(L/min)	0.9	As ²⁾	Carrier gas flow(L/min)
			50

¹⁾Chemical modifier: 0.05 mg NH₄H₂PO₄+0.003 mg Mg(NO₃)₂.

²⁾Reductant: 0.4% NaBH₄ in 0.05% NaOH.

Carrier solution: 10%(v/v) HCl.

분석방법

수은함량은 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)에 의거하여(9) mercury analyzer(SP-3D, Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 Table 1의 조건으로 분석하였다.

납, 카드뮴, 비소 분석을 위해서는 일정량의 시료에 질산 약 50 mL과 황산 약 5 mL을 첨가하여 습식분해 하였다. 전처리된 시험용액은 Table 2의 조건에 따라 카드뮴은 유도결합플라즈마(ICP; inductively coupled plasma spectrometer, Model MX2, GBC Co., Australia)로 납은 Graphite-AAS(graphite -atomic absorption spectrophotometer, Model 5100 ZL, Model FIAS 400, Perkin Elmer Co., USA)로 비소는 Hydride-AAS(hydride-atomic absorption spectrophotometer)로 측정하였다.

결과 및 고찰

수은함량

수은은 미타마타병의 원인이 되는 중금속으로, 미나마타병은 1953년 일본의 질소비료공장에서 버린 폐수 중 포함된 수은이 황산수은화되어 해수에 유입되면서 여러 요인으로 메틸화되고, 어패류에 농축된 메틸수은을 섭취함으로써 발병되었다(4,11). 최근에도 많은 국가들과 국제기구에서 수은과 메틸수은의 섭취 위험에 대한 평가결과를 발표하는 등 수은의 위험성에 대한 연구는 계속적으로 진행되고 있다(12). 수은의 중독증상은 식욕 부진, 떨림, 복통, 구토와 미나마타병의 주증상으로 알려진 중추신경 장애 (사지전신의 저림, 언어장애, 시력장애, 자율신경 및 정신의 장애 등)를 볼 수 있다(13,14).

꽃게, 새우 등 갑각류의 수은함량은 Fig. 1에 나타나 있다.

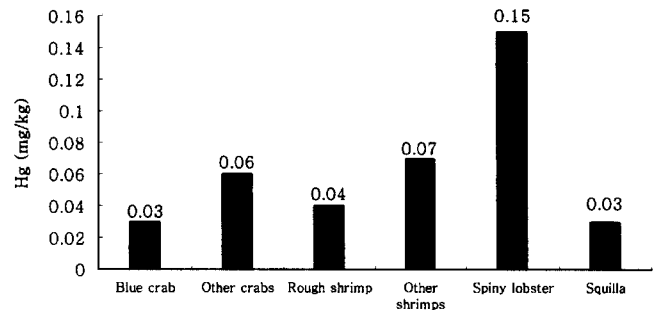


Fig 1. Mean values of mercury in crustaceans consumed in Korea.

갑각류의 평균 수은함량은 0.06 mg/kg이었으며 이는 다른 연구자가 보고한 평균 수은함량 결과치(0.03 mg/kg)와 유사하였다(4). 본 연구에서 갑각류중 닭새우의 수은 함량이 0.15 mg/kg로 가장 높게 나타났으나, 이는 영국의 닭새우 수은함량 0.29 mg/kg보다는 낮은 수치였다(15). 갑각류중 가장 낮은 수은함량을 보인 것은 꽃게와 갯가재로 평균 0.03 mg/kg이었으며, 갯가재의 경우 다른 연구자가 보고한 결과치(0.01 mg/kg)와 유사하였다(4). 게류의 평균 수은 함량 0.03-0.06 mg/kg은 영국에서 보고한 게의 수은 함량 0.09 mg/kg보다는 낮았으나, 호주에서 조사한 통조림 게의 평균 수은 함량 0.03 mg/kg과는 비슷하였다(15,16). 새우류의 평균 수은함량은 0.04-0.07 mg/kg으로 영국에서 보고한 새우의 수은 함량 0.07-0.09 mg/kg보다 낮았으나, 호주에서 조사된 분석치(0.02 mg/kg)보다는 다소 높게 나타났다(15,16).

Table 3. Range and mean values of As, Pb, and Cd in crustaceans consumed in Korea (unit: mg/kg)

Foods	No. of samples	Pb	Cd	As
Blue crab	10	nd ¹⁾ -0.31 (0.02)	0.04-0.92 ²⁾ (0.25)	0.05-14.31 (5.00)
Other crabs	16	nd-0.06 (0.02)	0.01-0.40 (0.12)	0.03-35.90 (8.64)
Rough shrimp	8	nd-0.30 (0.06)	0.01-0.79 (0.17)	0.12-16.65 (4.94)
Other shrimps	12	nd-0.08 (0.04)	0.003-0.13 (0.04)	0.01-24.74 (6.16)
Spiny lobster	5	0.01-0.06 (0.03)	0.02-0.16 (0.08)	1.28-29.01 (9.00)
Squilla	7	0.01-0.06 (0.04)	0.05-0.44 (0.28)	0.08-8.44 (5.48)
Total	58	nd-0.31 (0.03)	0.003-0.92 (0.15)	0.01-35.9 (6.64)

¹⁾Not detected (Pb ≤ 1 µg/kg, Cd & As ≤ 0.1 µg/kg).

²⁾The values express minimum-maximum (mean).

Table 4. Comparison of average weekly intakes of heavy metals from crustaceans with PTWI established by FAO/WHO

Elements	Mean Conc. (mg/kg)	Food intake ¹⁾	Metal intake ²⁾	Total weekly intake ³⁾	PTWI ⁴⁾	% PTWI
Hg	0.06	3.4	0.20	0.024	5	0.48
Pb	0.03	3.4	0.10	0.012	25	0.05
Cd	0.15	3.4	0.51	0.060	7	0.85

¹⁾Daily intakes of fishes per adult (g/day): Report on 2001 National Health and Nutrition Survey.

²⁾Daily intakes of metals per adult (µg/day/person): heavy metal concentration (mg/kg) of foods × daily intakes of foods (g/day/person).

³⁾Weekly intakes of metals (µg/kg b.w./week): [daily intakes of metals per adult (µg/day/person) × 7] ÷ 60 (body weight per adult).

⁴⁾Provisional tolerable weekly intakes (µg/kg b.w./week): source of FAO/WHO.

납 함량

납은 축적독성이 강하여 인체 내 모든 기관(organ)과 조직에서 발견된다(17). 납은 필수금속과 경쟁하며 헤모글로빈과 같은 분자들과 결합하여 그 기능을 방해하며, 급성 중독시에는 식욕부진, 소화불량, 복통 등의 증상이 나타난다(17-18).

본 연구에서 조사된 갑각류의 납함량은 Table 3에 나타났다. 갑각류의 평균 납함량은 0.03 mg/kg으로, 우리나라 다른 연구에서의 갑각류 평균 납함량 0.14 mg/kg보다도 낮게 나타났다(4). 갑각류중 계의 납함량은 0.02 mg/kg으로 가장 낮았으며, 이는 일본에서 보고된 계의 납 함량(0.04 mg/kg)과는 비슷하나 호주에서 조사한 통조림 계의 평균 납 함량 0.2 mg/kg보다는 훨씬 낮은 수치였다(16,19). 새우류의 경우 납 함량이 0.04-0.06 mg/kg으로 본 연구에서 조사된 갑각류중 다소 높았으며, 일본의 보고치(0.08 mg/kg)와 비교시에는 다소 낮고, 호주의 보고치(0.02 mg/kg)보다는 다소 높았다(16,19). 본 연구에서 조사된 닭새우의 납함량(0.03 mg/kg)은 영국에서 보고한 납함량(0.29 mg/kg)보다 훨씬 낮은 수치였다(15).

카드뮴 함량

카드뮴은 도금공장, 축전지 제조공장, 아연 제련공장의 폐수가 농작물, 특히 쌀에 흡수되어 인체에 이행됨으로써 주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증 등을 유발하며 1968년 일본 富山縣의 神通川유역에서 발생한 이타이이타이병의 원인물질로도 널리 알려져 있다(20). 지금까지 조사 보고된 것에 의하면 카드뮴은 수산물인 패류, 해조류 등에 높은 것으로 알려져 있다(10). 카드뮴의 만성 중독시에는 폐기종과 신장해(세뇨관 상피의 변성, 단백뇨)가 주로 나타난다. 또한 카드뮴은 고혈압, 발암성과 생식선 장애의 원인으로 알려져 있다(21).

본 연구에서 갑각류의 평균 카드뮴함량은 0.15 mg/kg으로 Table 3에 나타내었다. 새우류의 카드뮴 함량은 0.04-0.17 mg/kg으로 종류에 따라 다소 차이가 나타났으며, 일본, 영국 등에서 보고된 결과와 비슷한 수치였다(15,20). 계류의 카드뮴 함량은 다른 시료에 비하여 높게(0.12-0.25 mg/kg) 나타났다. 이는 호주

에서 보고한 계류의 카드뮴 함량과 비슷한 수치였으나, 일본이나 영국보다는 낮은 수치였다(15,16,19). 닭새우의 카드뮴 함량(0.08 mg/kg)은 영국에서 보고한 닭새우의 카드뮴 함량(0.12 mg/kg)과 비슷하였다(15).

비소함량

전통적으로 인간생활에 밀접하게 연관되어 있는 비소는 지구상에 존재하는 동·식물조직에 다양하게 분포되어 있으며, 심지어는 오염되지 않은 식품을 섭취할지라도 인간은 1일 약 0.5 mg을 섭취하는 것으로 알려져 있다(17). 비소 중독 현상은 서서히 발현하여 전신증상을 보이며 중독증상으로는 전신 쇠약감, 신경통, 결막염, 피부의 색소침착, 빈혈, 간종, 백혈구 감소 등으로 나타난다(21).

본 연구에서 조사된 갑각류의 평균 비소함량은 약 7 mg/kg으로 Table 3에서 보여지고 있다. 갑각류의 평균 함량은 Kim 등의 연구에서 건조된 갑각류 중 평균 비소함량 27 mg/kg을 수분함량(63.9%)으로 보정한 값인 9.7 mg/kg와 다소 비슷한 수준이었다(22). 또한, 본 연구에서 조사된 갑각류의 비소함량은 영국에서 보고한 계, 새우 등의 갑각류중 비소함량과 비슷하거나 다소 낮은 수준이었다(15). Kim 등 연구자들의 보고에 따르면 갑각류의 경우 다른 수산물에 비하여 유의적으로 비소 함량이 높게 나타났으나, 인체 내에서 arsenobetaine과 같은 수용성 물질로 변하여 대부분이 배설되므로 체내에서 거의 문제되지 않는다고 보고하였다(22).

갑각류를 통한 중금속 섭취량

식품을 통해 섭취하는 중금속 등 오염물질에 대한 안전성 평가는 실제 식품을 통해 섭취하는 각 미량금속의 주간섭취량을 FAO/WHO에서 설정된 잠정 주간섭취량(PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake)과 비교하여 평가되어진다.

우리나라 국민의 갑각류 섭취량은 2001년 국민영양조사 결과보고서(23)에 따르면 1인 1일 약 3g으로 나타났으며 본 연구조사에서 얻어진 갑각류 중 중금속 평균함량을 함께 고려하

여 주간 섭취량을 Table 4에 산출하였다. 갑각류로부터 섭취하는 수은, 납, 카드뮴의 주간섭취량은 잠정 주간섭취허용량의 각각 0.5%, 0.1%, 0.9%로 매우 낮게 나타났다.

요 약

우리나라에서 유통되는 꽃게, 기타게, 꽃새우, 기타새우, 닭새우, 갯가재 등 58건 갑각류에 대하여 수은 함량은 mercury analyzer로, 납, 카드뮴, 비소함량은 습식분해 후 ICP 또는 AAS로 분석한 결과, 갑각류 중 중금속 함량[최소-최대(평균), mg/kg]은 수은 0.004-0.28(0.06), 납 ND-0.31(0.03), 카드뮴 0.003-0.92(0.15), As 0.01-35.9(6.64)이었다. 본 연구결과는 다른나라에서 보고된 갑각류중 중금속 함량과 유사한 수준이었다. 우리나라 국민이 갑각류 섭취에 의한 수은, 납, 카드뮴의 주간섭취량은 FAO/WHO에서 정한 잠정주간섭취허용량의 약 1% 미만인 것으로 나타났다.

문 헌

1. Lee SJ, Kim MJ. Heavy metal exclusion and neutralize a poison of green tea, oolong tea, black tea from Korea. *Food Sci. Ind.* 28: 17-28 (1995)
2. UNEP/FAO/WHO. The Contamination of Food. UNEP, Nairobi, Kenya (1992)
3. MAFF. Concentration of metals and other elements in marine fish and Shellfish. MAFF Press, London, UK (1998)
4. Ham HJ. Distribution of hazardous heavy metals (Hg, Cd, and Pb) in fishery products, sold at Garak wholesale markets in Seoul. *J. Food Hyg. Safety* 17: 146-151 (2002)
5. Rashed MN. Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environ. Int.* 27: 27-33 (2001)
6. Reilly C. Metal Contamination of Food. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, UK (1991)
7. Kang TJ, Cho KO. Study on the contents of heavy metal in the imported frozen fish (II). *Bull. Marine Sci. Inst. Yosu Nat'L Fisheries Univ.* 5: 101-108 (1996)
8. Clinio L. Proposal of new analytical procedures for heavy metal determinations in mussels, clams, and fishes. *Food Addit. Contam.* 17: 769-774 (2000)
9. KFDA. Food Code. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea (2002)
10. Sho YS, Kim J, Chung SY, Kim M, Hong MK. Trace metal contents in fishes and shellfishes and their safety evaluations. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29: 549-554 (2000)
11. Tollefson L, Cordle F. Methylmercury in fish: A review of residue levels, fish consumption, and regulatory action in the United States. *Environ. Health Perspect.* 68: 203-208 (1986)
12. Love JL, Rush GM, McGrath H. Total mercury and methylmercury levels in some New Zealand commercial marine fish species. *Food Addit. Contam.* 20: 37-43 (2003)
13. Friberg L, Nordberg F. A toxicological and epidemiological appraisal. pp. 5-22. In: Mercury, Mercurials, and Mercaptans. Miller MW, Clarkson TW (eds.). Thomas Co., Springfield-Illinois, IL, USA (1973)
14. WHO. Environmental Health Criteria 1-Mercury. WHO, Geneva, Switzerland (1976)
15. MAFF. Concentration of Metals and Other Elements in Marine Fish and Shellfish. MAFF Press, London, UK (1998)
16. National Food Authority. The 1992 Australian Market Basket Survey a Total Diet Survey of Pesticides and Contaminations. National Food Authority, Sidney, Australia (1992)
17. Reilly C. Metal Contamination of Food. Blackwell Science Ltd., London, UK. pp. 81-94 (2002)
18. WHO. Environmental Health Criteria 3-Lead. WHO, Geneva, Switzerland. pp. 30-40 (1977)
19. Ikebe K, Nishimune T, Tanaka R. Contents of 17 metal elements in food determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-cereals, pulses, and processed foods, seaweeds and seeds. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 32: 48-56 (1991)
20. WHO. Environmental Health Criteria 134-Cadmium. WHO, Geneva, Switzerland. pp. 52-66 (1992)
21. Chung AH, Kim DJ. Content of the trace metals in the grain and beans. *Rep. SIHE* 35: 159-166 (1999)
22. Kim AJ, Kim SY, Lee WC, Park MJ. Contents of arsenic in some fisheries caught in western coast. *J. Food Hyg. Safety* 13: 201-205 (1998)
23. Ministry of Health and Welfare: 2001 National Health and Nutrition Survey Report. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2002)

(2003년 9월 29일 접수; 2004년 5월 24일 채택)