

다소비 수산식품 중 총수은 및 메틸수은 모니터링

주현진 · 노미정 · 유지현 · 장영미 · 박종석 · 강명희 · 김미혜*

경인지방식품의약품안전청 시험분석센터 수입식품분석과

Monitoring Total Mercury and Methylmercury in Commonly Consumed Aquatic Foods

HyunJin Joo, Mi Jung Noh, Ji Heon Yoo, Young Mi Jang, Jong Seok Park, Myoung Hee Kang, and Meehye Kim*

Imported Food Analysis Division, Center for Food and Drug Analysis,

Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

Abstract Total mercury and methylmercury concentrations were determined in 15 commonly consumed aquatic food species using total mercury analyzer and gas chromatography with electron capture detector. The mean total mercury and methylmercury concentrations (mg/kg) were 0.088 and 0.034 in mackerel, 0.061 and 0.016 in hair tail, 0.030 and 0.005 in yellow croaker, 0.032 and 0.008 in Alaska pollock, 0.059 and 0.023 in eastern catfish, 0.110 and 0.045 in snakehead, 0.030 and 0.011 in Japanese common squid, 0.026 and 0.009 in common octopus, 0.035 and 0.008 in swimming crab, 0.009 and not detected (ND) in oyster, 0.011 and ND in shortneck clam, 0.008 and ND in mussel, 0.018 and ND in sea mustard, 0.007 and ND in nori, and 0.019 and ND in sea tangle, respectively. The total weekly dietary intakes of total mercury and methylmercury were estimated, respectively, using food consumption data from diet surveys and the concentrations of total mercury and methylmercury from this study. They were 0.178 $\mu\text{g}/\text{kg}$ body weight (b.w.)/week (3.57% of provisional tolerable weekly intake (PTWI)) and 0.052 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w./week (3.34% of PTWI) respectively, and all were within their respective PTWI set by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Therefore, considering that the main contributor to mercury intake in the diet is aquatic foods and that the 15 aquatic food species examined in this study are highly consumed, it is concluded that the mercury levels in the foods measured in this study do not present a concern for consumer health.

Key words: total mercury, methylmercury, aquatic food, total mercury analyzer, gas chromatography, provisional tolerable weekly intake

서 론

수은은 환경오염을 일으키는 중금속의 하나로서 중추신경장애 등을 일으키는 독성물질로 알려져 있다. 수은은 화석연료의 소각 등 다양한 산업과정에서 주로 발생되어 공기 중으로 유입된 후 자연계에서의 순환과정을 거쳐 주로 수생환경에 존재하게 된다. 수은은 여러 화학적 형태로 자연계에 존재할 수 있는 데 그 종류는 금속수은, 무기수은, 유기수은이며 한 가지 형태로만 존재하지 않고 자연계에서 순환과정을 거쳐 존재하는 형태가 바뀔 수 있다(1). 특히 무기수은은 박테리아의 작용에 의해 유기수은인 메틸수은으로 바뀌고 이러한 메틸수은은 작은 식물이나 플랑크톤 같은 동물을 통하여 생태계의 먹이사슬로 유입되게 되는 데 한번 유입된 수은은 생체 내 단백질과 강한 결합을 이루어 배출이 쉽지 않으므로 생물농축(bioaccumulation)과정이 발생한다(2,3). 따

라서 먹이사슬에서 상위를 차지하는 대형 육식성 어류에는 높은 농도의 수은이 존재하게 된다. 인간이 수은에 노출되는 주요한 경로는 이러한 수산식품의 섭취에 기인한다. 1950년대 발생했던 일본의 미나마타 수은 중독사례도 해안가에 버려진 수은 폐기물에 의해 오염된 어류의 섭취가 직접적인 원인이 되었다(4). 수은은 중추신경계와 심장혈관계 등의 주요기관에 손상을 가하는 독성물질이며 특히 어린이는 수은 독성에 더 취약한 것으로 알려져 있다(5,6). 국제사회는 이러한 수은중독의 위험성을 인지하여 어류에 대한 수은화합물의 기준규격을 설정하고 수산식품의 수은오염을 관리하고 있다. 미국 FDA(Food and Drug Administration)는 1990년대부터 2006년에 이르기까지 지속적으로 수산식품의 수은 오염량을 모니터링 하여 그 결과를 공개하고 있으며 수은노출에 취약한 어린이나 임산부를 대상으로 하여 수은 오염량이 높은 것으로 알려진 수산식품에 대한 섭취 가이드라인을 제정하고 있다(7). 이외에도 유럽연합, 캐나다, 일본 등의 여러 국가가 수산식품에서의 수은오염을 관리하고 있다(8-10). 국내에서도 어류, 연체류, 패류에 대한 총수은 기준규격에 이어 2006년에는 다량어류, 새치류, 심해성 어류에 대한 메틸수은 기준규격을 신설하는 등 수산식품 중 수은오염에 대한 관리를 강화하였다. 해양수산부는 2005년에 발행된 수산물 수급 및 가격편람에서 우리나라 국민이 1인당 단백질로서 하루 17.7 g, 연간 44.5 kg의 수산물을 섭취하는 것으로 보고하였다(11). 이는 하루 동물성 단백

*Corresponding author: Meehye Kim, Center for Food and Drug Analysis, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Incheon 402-835, Korea
Tel: 82-32-450-3261
Fax: 82-32-442-4622
E-mail: meehkim@korea.kr
Received November 3, 2009; revised February 2, 2010;
accepted February 4, 2010

질 섭취량(45.7 g)의 약 39%에 이르는 것으로 수산식품이 국내 식품 소비에서 높은 비중을 차지하고 있음을 알 수 있다. 한편, 국제 무역의 증가와 경제 수준의 발달로 인해 다양한 수산식품의 수입과 소비가 증가하고 있으며 대표적으로 중국 등에서 수입되는 냉동 및 가공 수산식품과 원양어업에 의한 수산식품은 국내 환경오염 규제로 관리 할 수 없는 영역의 것이므로 수입 및 유통 단계에서의 관리를 통해 수은 오염에 대한 안전성을 확보해야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 국내 유통되는 다소비 수산식품 15종에서 총수은 및 메틸수은 오염량을 조사하였으며 조사 대상 수산식품의 섭취를 통한 총수은과 메틸수은의 주간추정섭취량을 산출하여 국내 유통되는 수산식품의 안전성 평가를 수행하고자 하였다.

재료 및 방법

시료수집

조사된 다소비 수산식품의 종류는 국내 수산식품 생산량 및 수산물 소비자료와 수은오염 환경자료, 어류의 생태자료 등을 조사하여 다음과 같이 선정하였다. 어류 중 해산어류는 수요 및 생산량에서 상위를 나타낸 고등어(mackerel), 갈치(hair tail), 명태(Alaska pollack), 조기(yellow croaker)로 하였으며(12-15) 두족류에서는 수요 및 생산량이 높은 오징어(Japanese common squid)(12-15)와 수은오염이 상대적으로 높은 토양에 서식하는 낙지(small octopus)를 시료로 하였다. 갑각류는 수요량이 높고 갯벌에 서식하는 꽃게(swimming crab)를 선정하였다(12-15). 패류도 생산량과 수요량이 높은 굴(oyster), 바지락(shortneck clam), 홍합(mussel)을 선정하였다(12-15). 홍합의 경우 환경오염지표생물로 널리 연구가 된 것을 반영하였다(16). 해조류의 경우 수요 및 생산량이 높은 미역(sea mustard), 김(nori), 다시마(sea tangle)로 하였다(12-15). 담수어는 보편적인 섭취어종은 아니지만 보양식 또는 약용으로 사용되는 어종이므로 연구의 범위에 포함하였으며 담수어 중 비교적 개체의 크기가 큰 어종인 메기(eastern catfish), 가물치(snake head)를 조사하였다.

수산식품은 2008년 4월부터 10월에 걸쳐 총 231건의 수산물을 전국 7개 권역(서울, 경인, 강원, 충청, 경상, 전라, 제주) 중 대도시 중심의 14개 지역에서 구매하였으며 지역별 시료 수집건수는 인구비례로 조정하였다. 수집 대상 점포는 재래시장, 대형마트, 백화점 등으로 하였다.

분석시료 준비

식품공전의 식품별 검체취취방법(17)에 의해 시료를 수집 및 처리하였다. 수산물 시료 중 어류, 두족류, 패류, 갑각류는 이물 등의 제거를 위해 물로 세척하고 껍질, 뼈, 내장부위를 발라내는 등의 손질과정을 거친 후 가식부만을 취하였다. 취한 가식부는 균질화한 후 폴리에틸렌 병에 담아 분석 전까지 -72°C 초저온 냉동고에 보관하였다. 해조류는 건조된 상태로 갈아서 균질화한 후 분석시료로 하였다.

총수은 분석법

시료의 총수은 오염량은 가열기화 금 아말감법과 원자흡광분광기를 이용한 총수은분석기(DMA-80 Direct Mercury analyzer, Milestone, Italy)를 사용하여 측정하였다. 균질화한 시료를 약 0.1 g을 정확하게 달아 별도의 전처리 없이 총수은분석기 전용 니켈 boat에 담아 분석하였다. 총수은 측정을 위한 기기조건은 건조를 200°C 에서 150초, 분해는 700°C 에서 150초, 아말감화(amalgam-

ation)는 900°C 에서 12초로 설정하였다. 총수은 분석을 위한 수은 표준품은 ERM-EC681K(polyethylene, European Reference Materials, Geel, Belgium)을 사용하였다.

메틸수은 분석법

메틸수은 분석법은 식품공전에 등재된 메틸수은 시험법을 사용하였다(18). 메틸수은의 기기측정법은 기체크로마토그래피-전자포획검출기법(Gas Chromatography-Electron Capture Detector: GC-ECD)이며 본 연구에서는 미국 Agilent Technologies의 6890N GC-ECD 시스템을 사용하였다. 분석 컬럼은 일본 Shinwa 사의 ULBON HR-Thermon Hg(0.53 mm \times 15 m)을 사용하였다. 주입기 온도는 160°C , 컬럼 오븐 온도는 150°C , 검출기 온도는 170°C 이었고 이동상 기체는 질소(유속: 10 mL/min)를 사용하였다. 시료 주입 부피는 1 μL 였고 주입 분리비(split ratio)는 2:1로 하였다.

메틸수은 분석을 위한 전처리법은 다음과 같다. 균질화한 시료 약 2 g을 50 mL 원심분리관에 넣고 25% 염화나트륨 용액 10 mL를 첨가하여 10분간 진탕하였다. 진한 염산 4 mL를 넣고 다시 5분간 강하게 진탕한 후 톨루엔(HPLC grade, J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA) 15 mL를 첨가하여 10분간 강하게 흔들어서 추출하였다. 4,500 rpm 이상의 속도에서 10분간 원심분리한 후 톨루엔 층을 125 mL 분액 깔대기에 옮겼다. 여기에 25% 염화나트륨 10 mL와 L-시스테인용액 5 mL를 첨가하여 진탕기로 10분간 강하게 진탕하였다. 10분간 방치한 후 L-시스테인 층을 15 mL 원심분리관에 분취하고 여기에 9N 염산용액 4 mL를 넣고 톨루엔 5 mL를 정확하게 첨가하여 5분간 강하게 흔들어서 추출하였다. 추출액을 원심분리(9,000 rpm, 10분)하고 톨루엔 층을 분취하여 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous powder, Junsei, Tokyo, Japan)으로 탈수한 후 GC-ECD 분석의 시험용액으로 하였다. 시료의 정량은 외부표준물질법으로 하였으며 이때 사용한 메틸수은 표준원액(1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)은 염화메틸수은(methylmercury chloride, Riedel, Seelze, Germany) 약 0.116 g을 정확히 달아 톨루엔으로 100 mL로 희석하여 제조하였다. 메틸수은 표준용액은 메틸수은 표준원액을 톨루엔으로 희석하여 100, 50, 10, 1.0, 0.75, 0.5, 0.25, 0.125, 0.10, 0.0625, 0.05, 0.03125, 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 제조하였다. L-시스테인 용액은 L-시스테인(L-cysteine hydrochloride monohydrate, Sigma, Steinheim, Germany) 1.0 g, 아세트산나트륨(sodium acetate trihydrate, Junsei, Tyoko, Japan) 0.8 g, 무수황산나트륨 12.5 g을 물 100 mL에 녹여 제조하였다. 9N 염산용액은 진한염산(Hydrochloric acid fuming, Merck, Darmstadt, Germany, 37%)과 증류수를 3:1의 비율로 희석하여 제조하였다.

통계분석

자료의 요약은 분석에 사용된 시료수와 평균, 표준편차, 범위(최소-최대)를 사용하여 표시하였다. 또한 조사대상 수산식품의 총수은 및 메틸수은 오염량의 분포 모양(자료의 분산 및 대칭성 등)을 확인하고 이상점(outlier)을 찾기 위해 통계프로그램 KESS (Korea Educational Statistics Software, Seoul National University, Korea)를 이용하여 상자그림(box plot)을 나타내었다(Fig. 1-2). 상자그림에서 상자의 아랫면과 윗면은 자료의 제1사분위수, 제3사분위수를 각각 나타내며 상자내의 수평선은 자료의 중앙값(median)을 나타낸다. 상자 아랫면과 윗면에 수직으로 연결된 표시(\times)는 자료에서 이상점을 제외한 나머지 자료의 최소 및 최대값을 나타낸다. 자료에서 이상점이 존재할 경우, 보통이상점은 \circ 으로 표시하며 극단이상점은 \bullet 으로 표시하였다.

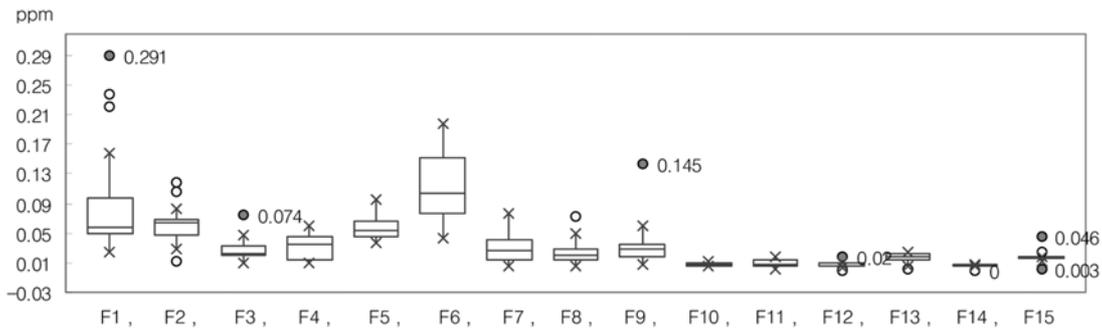


Fig. 1. Box plot of total mercury levels in aquatic foods. The bottom and top of each box indicate 25th and 75th percentiles, respectively. The line within the box indicates the median. The whiskers (×) indicate the smallest non-outlier observation and the largest non-outlier observation, respectively. ○, mild outlier; ●, extreme outlier; F1, mackerel; F2, hair tail; F3, yellow croaker; F4, Alaska pollack; F5, eastern catfish; F6, snake head; F7, Japanese common squid; F8, common octopus; F9, swimming crab; F10, oyster; F11, shortneck clam; F12, mussel; F13, sea mustard; F14, nori; F15, sea tangle

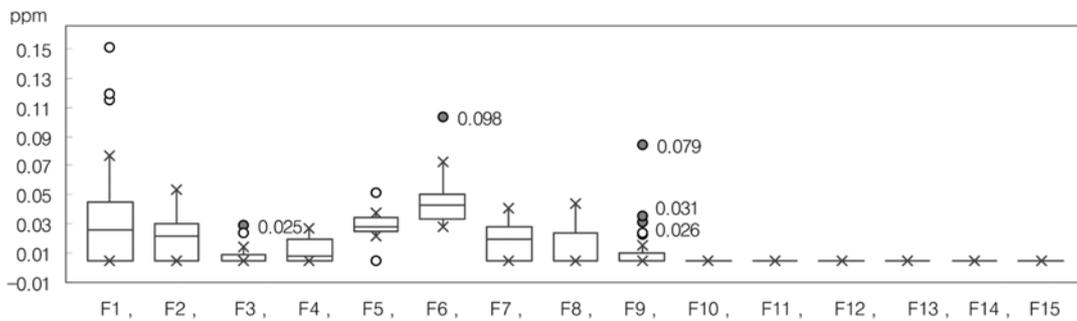


Fig. 2. Box plot of methylmercury levels in aquatic foods. The bottom and top of each box indicate 25th and 75th percentiles, respectively. The line within the box indicates the median. The whiskers (×) indicate the smallest non-outlier observation and the largest non-outlier observation, respectively. ○, mild outlier; ●, extreme outlier; F1, mackerel; F2, hair tail; F3, yellow croaker; F4, Alaska pollack; F5, eastern catfish; F6, snake head; F7, Japanese common squid; F8, common octopus; F9, swimming crab; F10, oyster; F11, shortneck clam; F12, mussel; F13, sea mustard; F14, nori; F15, sea tangle

안전성 평가

본 연구에서 조사된 수산식품의 총수은 및 메틸수은 평균 오염량과 제3기 국민영양평가조사(심층조사_영양평가)(19)의 일일식품섭취량(전국)으로부터 수산식품의 총수은 및 메틸수은의 주간추정섭취량(Estimated Weekly Intake)을 각각 산출하였다. 이때 주간추정섭취량은 각 수산식품의 총수은 또는 메틸수은의 평균 오염량을 해당 수산식품의 주간식품섭취량(일일식품섭취량×7)으로 곱하고 이를 다시 성인 평균체중으로 나누어 구하였다.

산출된 주간추정섭취량으로부터 FAO/WHO의 합동 식품 첨가물 전문가 위원회(JECFA)에서 설정한 총수은과 메틸수은의 잠정주간섭취허용량(PTWI)에 대한 주간추정섭취량의 % 비율(% of PTWI)을 산출하고 이를 위해지수(risk index)로 하여 위해도를 평가하였다.

결과 및 고찰

총수은 및 메틸수은 분석법 검토

총수은 분석법은 신호의 직선성, 검출 및 정량한계, 정확성, 재현성의 항목으로 검토하였다. 총수은 농도와 기기 신호 간의 직선성은 표준품의 농도범위, 0.01 µg/kg-1.0 mg/kg에서 저농도 및 고농도 검출용 검량선을 각각 작성하여 검토하였을 때 검량선의 평균 상관계수(R²)는 모두 0.999 이상이었다. 검출한계는 바탕시료(중류수)에서 얻은 분석신호 표준편차의 3.3배를 저농도 검량선의 기울기로 나눈 값으로 하였으며 정량한계는 분석신호 표준편차의 10배를 저농도 검량선의 기울기로 나눈 값으로 하였다.

실험결과, 검출 및 정량한계는 각각 0.017, 0.051 µg/kg이었다. 총수은 분석법의 정확성 및 재현성을 검토하기 위해 표준인증물질 [DORT-4(Dogfish Liver, Certified Reference Material for Trace Metals, National Research Council Canada, Ottawa, Canada)]을 총수은 분석기로 10회 분석하였다. 분석결과, 평균은 2.53 mg/kg, 표준편차는 0.02 mg/kg이었다. 이 값은 표준인증물질의 인증값 (2.58 mg/kg)대해 98%에 해당하였으며 이로부터 본 연구에 사용된 총수은 분석법은 높은 정확성과 재현성을 보여주는 것으로 판단하였다.

메틸수은 분석법은 신호의 직선성, 검출 및 정량한계, 회수율의 항목으로 검토하였다. GC-ECD를 사용한 메틸수은 분석법에서 염화메틸수은의 농도와 기기 신호 간의 직선성은 검량선의 상관계수를 구하여 평가하였다. 검량선은 저농도 및 고농도 검출용으로 각각 나누었으며 저농도 범위에 해당하는 농도 점은 0.01, 0.03125, 0.05, 0.0625, 0.10 µg/mL로 하였고 고농도 범위에 해당하는 농도 점은 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 µg/mL로 하였다. 저농도 및 고농도 검량선의 평균 상관계수(R²)는 모두 0.990 이상이었다. 메틸수은 분석법의 기기적 검출 및 정량한계는 바탕시료(톨루엔)에서 잡음의 크기를 구하고 신호 대 잡음 비(signal to noise ratio)가 각각 3과 10이 되는 농도의 값으로 정하였고 각각 0.003, 0.010 mg/kg이었다. 회수율은 바탕시료(총수은이 검출한계 이하로 측정된 시료)에 염화메틸수은 표준용액을 기지 수준으로 첨가하여 분석하고 이론치에 대한 측정치의 백분율을 구하여 평가하였다. 수산식품별 평균 회수율을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Recoveries of methylmercury from aquatic food

Samples	Spiked concentration (mg/kg)	% recovery (mean±%C.V.) No. of repeat=3
Fish (yellow croaker)	0.5	74.3±2.57
Cephalopod (Japanese common squid)	0.5	66.7±1.50
Crustacean (swimming crab)	0.5	72.5±1.35
Bivalve mollusk (shortneck clam)	0.5	67.9±0.26
Algae (nori)	0.5	70.0±1.40

C.V.¹⁾: coefficient of variation**수산식품 중 총수은 및 메틸수은 오염량**

본 연구에서 조사된 수산식품 중 총수은과 메틸수은 오염량 및 총수은에 대한 메틸수은의 %비율을 Table 2에 요약하였다. 또한

자료의 분산과 이상점을 수산식품 간에 비교하기 위해 상자그림을 나타내었다(Fig. 1-2). Table 2의 평균값은 이상점을 포함하여 산출한 값이다. 이상점이 제외된 자료의 중심측도는 Table 2의 평균값 대신 상자그림(Fig. 1, 2)의 중앙값(median)을 살펴보면 된다.

각 수산식품의 총수은의 평균은 김 0.007 mg/kg, 홍합 0.008 mg/kg, 굴 0.009 mg/kg, 바지락 0.011 mg/kg, 미역 0.018 mg/kg, 다시마 0.019 mg/kg, 낙지 0.026 mg/kg, 오징어 0.030 mg/kg, 조기 0.030 mg/kg, 명태 0.032 mg/kg, 꽃게 0.035 mg/kg, 메기 0.059 mg/kg, 갈치 0.061 mg/kg, 고등어 0.088 mg/kg, 가물치 0.110 mg/kg의 순으로 높게 나타났다. 한편, 메틸수은의 평균은 조기 0.005 mg/kg, 명태 0.008 mg/kg, 꽃게 0.008 mg/kg, 낙지 0.009 mg/kg, 오징어 0.011 mg/kg, 갈치 0.016 mg/kg, 메기 0.023 mg/kg, 고등어 0.034 mg/kg, 가물치 0.045 mg/kg의 순으로 높게 나타났으며 다시마, 김, 미역, 홍합, 바지락, 굴은 메틸수은 농도가 모두 검출한계 이하였다.

Figs. 1, 2의 상자그림에서 이상점을 제외하고 수산식품별 오염량의 산포를 비교해보면 총수은의 경우 가물치에서 농도 산포가 가장 크고 메틸수은의 농도는 고등어의 산포가 가장 큰 것으로

Table 2. Summary of total mercury and methylmercury levels in aquatic food

(unit: mg/kg)

Aquatic food	Sample number	Total Hg mean±SD ¹⁾ (min-max)	MeHg mean±SD (min-max)	% MeHg mean±SD (min-max)
Fish	Mackerel	0.088±0.073 (0.025-0.291)	0.034±0.042 (ND ²⁾ -0.146)	32.2±24.5 (0.0-66.2)
	Hair tail	0.061±0.023 (0.012-0.119)	0.016±0.015 (ND-0.049)	23.1±19.4 (0.0-51.2)
	Yellow croaker	0.030±0.016 (0.012-0.074)	0.005±0.010 (ND-0.025)	13.2±24.2 (0.0-68.4)
	Alaskapollack	0.032±0.017 (0.011-0.061)	0.008±0.009 (ND-0.023)	19.6±23.1 (0.0-58.3)
	Eastern catfish	0.059±0.018 (0.037-0.096)	0.023±0.014 (ND-0.047)	39.8±21.7 (0.0-61.3)
	Snake Head	0.110±0.050 (0.044-0.199)	0.045±0.024 (0.023-0.098)	42.7±13.3 (22.3-64.6)
Cephalopod	Japanese common squid	0.030±0.021 (0.006-0.077)	0.013±0.013 (ND-0.037)	33.4±29.8 (0.0-74.3)
	Small octopus	0.026±0.018 (0.006-0.072)	0.010±0.014 (ND-0.040)	27.8±36.1 (0.0-81.5)
Crustacean	Swimming crab	0.035±0.028 (0.010-0.145)	0.008±0.018 (ND-0.079)	12.7±22.3 (0.0-58.9)
Bivalve Mollusk	Oyster	0.009±0.002 (0.007-0.013)	- (ND-ND)	-
	Shortneck clam	0.011±0.006 (0.001-0.020)	- (ND-ND)	-
	Mussel	0.008±0.004 (ND-0.020)	- (ND-ND)	-
Algae	Sea Mustard	0.018±0.007 (0.003-0.025)	- (ND-ND)	-
	Nori	0.007±0.002 (ND-0.009)	- (ND-ND)	-
	Sea tangle	0.019±0.010 (0.003-0.046)	- (ND-ND)	-

¹⁾Standard deviation²⁾Not detected

Table 3. The estimated weekly intake of total mercury from aquatic food compared with the PTWI set by JECFA

Aquatic food	Mean content of total mercury (mg/kg)	Daily food intake ¹⁾ (g/man/day)	Estimated weekly intake ²⁾ ($\mu\text{g/kg b.w.}^3/\text{week}$)	% of PTWI ⁴⁾
Mackerel	0.088	7.2	0.081	1.613
Hair tail	0.061	2.2	0.017	0.342
Yellow croaker	0.030	3.3	0.013	0.252
Alaska pollack	0.032	4.0	0.016	0.326
Eastern catfish	0.059	0.6	0.005	0.090
Snake head	0.110	0.0	0.000	0.000
Japanese common squid	0.03	5.0	0.019	0.382
Small octopus	0.026	1.3	0.004	0.086
Swimming crab	0.035	1.3	0.006	0.116
Oyster	0.009	1.0	0.001	0.023
Shortneck clam	0.011	1.7	0.002	0.048
Mussel	0.008	0.4	0.000	0.008
Sea mustard	0.018	5.4	0.012	0.247
Nori	0.007	1.0	0.001	0.018
Sea tangle	0.019	0.5	0.001	0.024
Total	0.543	34.9	0.178	3.57

¹⁾From the 1st and 3rd Korea National Health & Nutrition Examination Survey

²⁾[Mean content of total mercury in each food \times daily food intake \times 7]/55(b.w.)

³⁾b.w.: body weight (55 kg)

⁴⁾The percentage of the PTWI set by JECFA

나타났다. 수산식품별 오염량의 산포의 차이는 개체의 차이 및 생태환경 등에 기인한 것으로 판단된다.

수은화학종은 환경오염을 일으키는 대표적인 오염물질로서 미국 환경청 보고에 따르면 공기나 토양에 비해 수생환경에 수은 오염이 더 많으며 해수나 담수보다는 해저 및 호수바닥의 토양에 오염이 상대적으로 심한 것으로 나타났고 생물체의 경우 수생생물의 총수은과 메틸수은의 오염량이 가장 상위를 차지하고 있는 것으로 보고되었다(20). 이에 국내·외 식품 중 수은오염에 대한 안전성 연구는 주로 수산식품을 대상으로 이루어졌다.

본 연구에서 나타난 수산식품의 수은 오염정도를 평균값을 중심으로 국내·외 연구결과와 비교하였다. 고등어의 총수은과 메틸수은은 각각 0.088, 0.034 mg/kg로서 해산 어류 중 가장 높게 나타났으며 이는 2005년 식약청에서 수행한 연구보고서(21)의 고등어 총수은 0.059 mg/kg 및 메틸수은 0.028 mg/kg보다 높았다. 한편 미국 FDA 모니터링(7)의 고등어 메틸수은 0.09 mg/kg과 유사하였으며 캐나다 Food Inspection Agency의 고등어 총수은 0.04 mg/kg보다 높고(9), 일본의 연구결과(22)인 총수은 0.27 mg/kg보다 낮은 값으로 나타났다.

갈치와 조기의 총수은 및 메틸수은은 갈치가 각각 0.061, 0.017 mg/kg, 조기가 0.030, 0.005 mg/kg으로 2005년 식약청 연구결과인 갈치의 총수은 0.067 mg/kg, 메틸수은 0.026 mg/kg 및 조기의 총수은 0.040 mg/kg, 메틸수은 0.019 mg/kg과 비교 시 오염도가 낮은 것으로 나타났다(21). 2005년 미국에서 유통되는 어류 중 수은 오염을 측정된 결과(23)에서 조기의 총수은 농도는 0.1 mg/kg으로 보고되었는데 이는 국내 연구결과보다 높다. 또한 일본 연구(22)의 갈치 총수은 0.21 mg/kg보다 국내 연구결과가 낮은 값을 보였다.

명태는 총수은 0.032 mg/kg, 메틸수은 0.008 mg/kg으로 FDA 모니터링(7)의 명태 총수은 0.003 mg/kg, 메틸수은 0.06 mg/kg과 비교 시 총수은은 높고 메틸수은은 낮은 것으로 나타났다(7).

고등어, 갈치, 조기, 명태는 우리나라 국민이 가장 선호하는 어

종이며 생산량도 상위를 차지하는 수산물로서(12-15) 앞으로도 지속적인 수은화학종 모니터링이 필요할 것이다.

담수어인 메기의 총수은, 메틸수은은 각각 0.059 mg/kg, 0.023 mg/kg이었는데 FDA의 경우 메기는 총수은 0.047 mg/kg, 메틸수은 0.050 mg/kg으로 보고하였다(7). 또한 캐나다는 메기의 총수은 0.15 mg/kg으로 나타났다(9). 담수어의 경우 일반 대중에게 선호도가 높은 어종은 아니지만 국내에서는 보양식이나 약용으로 쓰이므로 수은화학종에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다고 하겠다.

패류의 경우 굴, 바지락, 홍합의 총수은은 각각 0.009, 0.011, 0.008 mg/kg이었다. 캐나다의 경우 굴의 총수은을 0.01 mg/kg으로 보고하였고(9) FDA는 0.013 mg/kg으로 보고하였는데(7) 이는 본 연구결과와 유사하였다. 한편, FDA에서 바지락의 총수은과 메틸수은은 불검출로 보고하고 굴의 메틸수은을 대부분 불검출로 보고하였는데(7) 메틸수은의 경우, 본 연구의 결과와 일치하였다. 홍합은 환경오염의 지표물질로서 환경오염평가의 주된 연구대상이 되어 왔다(16). 프랑스 해변의 패류(홍합 및 굴)를 모니터링한 결과에서 총수은, 메틸수은은 각각 평균 0.147, 0.062 mg/kg로 검출되었다(24). 또한 일본 큐슈섬의 홍합 모니터링 결과(25)에서 총수은은 0.200 mg/kg에서 최대 2.5 mg/kg까지 검출되고 메틸수은은 불검출로 보고된 것과 비교했을 때 본 연구의 홍합 중 총수은이 최대 0.020 mg/kg이고 메틸수은은 불검출이므로 국내 유통되는 홍합의 수은 오염은 높지 않은 것으로 판단된다.

오징어, 낙지의 총수은 및 메틸수은은 오징어가 각각 0.030, 0.011 mg/kg, 낙지가 각각 0.026, 0.009 mg/kg이었다. 이는 일본 연구(22)에서의 문어 총수은 0.04 mg/kg과, NMFS(National Marine Fisheries Service) 보고서(26)의 오징어 총수은 0.070 mg/kg, 2005년 식약청 연구보고서(21)의 오징어 총수은 0.058 mg/kg, 메틸수은 0.024 mg/kg, 낙지 총수은 0.023 mg/kg, 메틸수은 0.008 mg/kg과 비교했을 때 낮은 수준이었다. 해양 퇴적물의 수은 오염량이 높은 것으로 보고된 것(27)에 비해 갯벌에 서식하는 낙지의 수은

Table 4. The estimated weekly intake of methylmercury from aquatic food compared with the PTWI set by JECFA

Aquatic food	Mean content of methyl Hg (mg/kg)	Daily food intake ¹⁾ (g/man/day)	Estimated weekly intake ²⁾ (µg/kg b.w. ³⁾ /week)	% of PTWI ⁴⁾
Mackerel	0.034	7.2	0.031	1.947
Hair tail	0.016	2.2	0.004	0.280
Yellow croaker	0.005	3.3	0.002	0.131
Alaska pollack	0.008	4.0	0.004	0.255
Eastern catfish	0.023	0.6	0.002	0.110
Snake head	0.045	0.0	0.000	0.000
Japanese common squid	0.011	5.0	0.007	0.438
Small octopus	0.009	1.3	0.001	0.093
Swimming crab	0.008	1.3	0.001	0.083
Oyster	0.000	1.0	0.000	0.000
Shortneck clam	0.000	1.7	0.000	0.000
Mussel	0.000	0.4	0.000	0.000
Sea mustard	0.000	5.4	0.000	0.000
Nori	0.000	1.0	0.000	0.000
Sea tangle	0.000	0.5	0.000	0.000
Total	0.159	34.9	0.052	3.34

¹⁾From the 1st and 3rd Korea National Health & Nutrition Examination Survey

²⁾[Mean content of methylmercury in each food×daily food intake×7]/55(b.w.)

³⁾b.w.: body weight (55 kg)

⁴⁾The percentage of the PTWI set by JECFA

오염은 연체류 중에서 상대적으로 높지 않은 것으로 본 연구에서는 나타났다.

갑각류의 경우 꽃게는 총수은 0.035 mg/kg, 메틸수은 0.008 mg/kg 이었으며 2006년 식약청 연구보고의 꽃게 총수은 0.047 mg/kg 보다 낮았다(28). FDA의 경우, 일반 게의 총수은 및 메틸수은은 각각 0.149, 0.030 mg/kg으로, 킹크랩 같은 대형 게의 메틸수은은 불검출에서 0.090 mg/kg까지 검출되었다(7).

해조류의 경우 동물보다는 수은 오염에 관한 연구가 적지만 미국 다쓰무스 대학의 한 연구에 따르면 조류가 풍부한 수생환경에는 조류의 흡수에 의해 수증 수은농도가 적은 것으로 보고되어 조류에 의한 수은흡수의 가능성이 있는 것으로 나타났다(29). 또한 해양오염사고 등에 의해 연안에 서식하는 식물의 수은 노출가능성(30)이 있으므로 해조류의 섭취빈도가 높은 지역에서 해조류의 수은 오염을 조사하는 것은 의미가 있다고 할 것이다.

본 연구에서 해조류의 총수은은 0.007-0.019 mg/kg의 범위로 검출되었으며 메틸수은은 검출되지 않았다. 스페인의 해조류 중 중금속을 조사한 연구에서 녹조류는 수은이 0.018-0.0206 mg/kg의 범위로 검출되었고 홍조류는 0.004-0.014 mg/kg으로, 갈조류는 0.0105-0.042 mg/kg로 검출된 것으로 보고하였다(31). 또한 캐나다에서 식용으로 판매되는 해조류를 연구한 결과에 의하면 일본에서 수입된 미역, 김에서 수은이 최대 0.44 mg/kg까지 검출되었으며 다시마 정(kelp tablet)의 경우 수은이 1.08 mg/kg까지 검출되었다(32). 이와 비교할 때 본 연구에서 나타난 해조류 오염량은 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다.

전체적으로 조사대상 수산식품 231건에서 국내의 총수은은 기준규격인 0.5 mg/kg을 초과하는 시료는 없었다.

총수은 및 메틸수은 안전성 평가

총수은의 주간추정섭취량과 메틸수은의 주간추정섭취량을 산출하기 위해 필요한 수산식품 15종의 일일섭취량은 제3기 국민영양평가조사(19)의 '식품군별 1인 1일 평균 섭취량'에서 인용하

였다. 단, 가물치의 경우 제1기 조사(33)에만 보고되어 있으므로 이를 인용하였다(Table 3, 4).

본 연구에서 고등어, 명태, 조기, 미역, 다시마의 경우, 고등어, 명태, 조기는 생것의 수은 오염도를 조사하고 미역과 다시마는 건조된 것을 조사하였지만 국민영양평가조사에서 일일섭취량을 인용할 때는 '생것'과 '건조된 것'의 합을 사용하였다(Table 3, 4).

조사대상 수산식품 15종의 섭취량을 통해 산출한 총수은은 주간추정섭취량은 한국인의 평균체중을 55 kg(34)으로 하여 계산하였을 때, 0.178 µg/kg b.w./week이며 JECFA에서 제시하는 총수은은 PTWI(5 µg/kg b.w./week)에 대해 3.57%로 나타났다(Table 3). 또한 메틸수은의 주간추정섭취량은 0.052 µg/kg b.w./week이고 메틸수은의 PTWI(1.6 µg/kg b.w./week)에 대해 3.34%로 나타났다(Table 4). 즉, 본 연구에서 산출된 % PTWI는 상당히 낮은 값을 보였다. 그러나 PTWI는 일주일 동안 모든 식품군으로부터 섭취될 수 있는 특정 중금속의 최대허용량을 의미하는 것이므로 % PTWI를 이용하여 위해도를 평가하기 위해서는 전체 식품군에서 수산식품 15종이 차지하는 비율과 수은 섭취에 주로 기여하는 식품군을 함께 고려해야 한다.

제3기 국민영양평가조사(19)에 의하면 우리나라 국민의 일일식품섭취량은 1,204 g이며 조사대상 수산식품 15종이 차지하는 일일섭취량의 총합은 34.9 g이었는데 이는 1,204 g의 2.5%에 불과한 것으로 나타났다. 그러나 1996년 미국의 'Total diet study'에서 총 13개의 식품군 중 어류 및 육류군(가금류 포함)이 수은 섭취에 95% 이상 기여하는 것으로 나타났다(35) 최근에 수행된 국내 연구에서도 어패류가 97% 이상 수은 섭취에 기여하는 것으로 보고된 바와 같이(36) 수은 섭취에 주로 기여하는 식품군이 어류 및 육류군인 것을 알 수 있다. 한편, 최근 국내에서 조사된 육류에 대한 수은 노출량 연구결과를 살펴보면, 2008년 식약청 연구보고(37)에서 소고기(103건), 돼지고기(125건), 닭고기(100건), 오리고기(39건), 식육가공품(99건)의 총수은 농도로부터 산출한 주간추정섭취량의 총합은 0.005 µg/kg b.w.(60kg)/week이었고 이의

% PTWI는 0.1이었다. 2005년 수행된 다른 국내 연구(38)에서도 소고기, 돼지고기, 닭고기, 소시지, 달걀 등의 육류 섭취를 통한 총수은 주간추정섭취량의 총합은 0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w.(60kg)/week이고 이의 % PTWI는 1.8로 나타났다. 이러한 연구결과를 본 연구결과와 비교해 볼 때 육류의 섭취에 기인하는 수은 노출량은 조사대상 수산식품에 의한 것보다 높지 않은 것을 알 수 있었다. 따라서 전체 식품군이 아닌 수산식품에 국한된 수은오염 모니터링이 식품 섭취를 통한 수은 노출량을 평가하는 데 의미 있는 자료를 제공할 것으로 판단된다.

제3기 국민영양평가조사(19)에서 어패류 및 해조류(총 139종)의 일일섭취량은 63.5 g으로 나타났고 본 연구의 수산식품 15종의 총 섭취량 34.9 g은 일일섭취량 63.5 g의 53.5%를 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 수은 오염량이 상대적으로 높은 것으로 알려진 대형 육식성 어류의 섭취량은 어패류 및 해조류의 섭취량에서 매우 낮은 비중을 차지하는 것으로 나타났다(19). 이는 조사대상 수산식품 15종이 우리나라 국민이 섭취하는 수산식품에서 높은 비중을 차지하며 수산식품의 수은 오염량을 모니터링 하는데 대표적인 자료로 활용될 수 있음을 나타낸다.

결론적으로 본 연구에서 수행한 15종의 수산식품 모니터링 결과에서 나타난 총수은 및 메틸수은의 오염도와 15종 수산식품의 섭취에 근거하여 산출된 총수은 및 메틸수은 노출량을 통해 평가한 국내 유통 수산식품의 위해도는 높지 않은 것으로 판단된다.

요 약

국내 유통되는 어류, 연체동물(두족류, 패류), 갑각류, 해조류에서 총 15종, 231건의 수산식품을 수거하여 총수은 및 메틸수은 오염량을 모니터링하고 조사대상 수산식품의 위해도를 평가하였다. 총수은 분석법(총수은분석기 사용)을 검토한 결과, 직선성(R^2)은 0.999 이상이었으며 검출 및 정량한계는 각각 0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.051 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며 표준인증물질 분석에 대한 정확도는 98% 이상이었다. 메틸수은 분석법(GC-ECD 사용)을 검토한 결과, 직선성(R^2)은 0.990 이상이었으며 회수율은 평균 70% 이상이었으며 검출 및 정량한계는 각각 0.003, 0.010 mg/kg 이었다. 모니터링 결과, 수산식품 중 총수은은 평균(단위: mg/kg)은 고등어 0.088, 갈치 0.061, 조기 0.030, 명태 0.032, 메기 0.059, 가물치 0.110, 오징어 0.030, 낙지 0.026, 꽃게 0.035, 굴 0.009, 바지락 0.011, 홍합 0.008, 미역 0.018, 김 0.007, 다시마 0.019 이었다. 메틸수은 평균(단위: mg/kg)은 고등어 0.034, 갈치 0.016, 조기 0.005, 명태 0.008, 메기 0.023, 가물치 0.045, 오징어 0.011, 낙지 0.009, 꽃게 0.008이었으며 굴, 바지락, 홍합, 미역, 김, 다시마에서는 검출되지 않았다. 본 연구에서 조사된 수산식품별 총수은 및 메틸수은의 오염량 평균과 국민건강영양조사의 일일식품섭취량을 근거로 하여 15종의 수산식품에서 섭취되는 총수은과 메틸수은의 총 주간추정섭취량(total estimated weekly intake)을 각각 산출하였다. 이를 JECFA의 PTWI(총수은: 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w./week, 메틸수은: 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w./week)와 비교했을 때 각각 3.57, 3.34% 수준으로서, 15종의 수산식품 섭취에 의한 수은 노출량은 낮은 수준으로 나타났다. 결론적으로 수은 섭취에 주로 기여하는 식품군이 수산식품이며 조사대상 수산식품 15종의 섭취량은 전체 수산식품 섭취량에서 높은 비중을 차지하는 것을 고려하였을 때 수은 오염에 대한 국내 유통 수산식품의 위해도는 낮은 것으로 판단된다.

문 헌

- Tomiyasu T, Nagano A, Sakamoto H, Yonehara N. Differential determination of organic mercury and inorganic mercury in sediment, soil, and aquatic organisms by cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.* 12: 477-481 (1996)
- Mason RP, Reinfelder JR, Morel FM. Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water Air Soil Poll.* 80: 1573-2932 (1995)
- Jensen S, Jernelov A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 223: 753-754 (1969)
- Ekno S, Susa M, Ninomiya T, Imamura K, Kitamura T. Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methylmercury poisoning. *J. Neurol. Sci.* 262: 131-144 (2007)
- MercuryPoisoned.Com. Symptoms of mercury chronic poisoning. Available from: <http://www.mercurypoisoned.com/symptoms.html>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Clarkson TW, Magos L, Myers GJ. The toxicology of mercury-current exposures and clinical manifestations. *New Engl. J. Med.* 349: 1731-1737 (2003)
- United States Food and Drug Administration (FDA). Mercury levels in commercial fish and shellfish. Available from: <http://www.cfsan.fda.gov/seafood1.html>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Food Standard Agency. Mercury in imported fish and shellfish, UK farmed fish and their products(40/03). Available from: <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsis2003/fsis402003>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Health Canada. Human health risk assessment of mercury in fish and health benefits of fish consumption. Available from: <http://www.hc-sc.gc.ca>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Tsuchiya A, Hinners TA, Burbacher TM, Faustman EM, Marien K. Mercury exposure from fish consumption within the Japanese and Korean communities. *J. Toxicol. Env. Health A* 71: 1019-1013 (2008)
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry, and Fisheries. Susanmul Sugeup Mit Gagyek Pyeollam 2004 (Yearbook on 2004: demand, supply, and price data related to fishery products). Available from: <http://www.mifaff.go.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries. Nongnim Susan Sikkum Juyo Tonggye 2008(Principal statistics of agricultural, forestry and fishery products, 2008). Available from: <http://www.mifaff.go.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
- National Federation of Fisheries Cooperatives. Susanmul Suyo Daech Hyogwa Bunseok.(Analysis of the substitution effects of demand for fishery product) Available from: <http://fei.suhyp.co.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Korea Rural Economic Institute. Susanmul-ui Sobi Paeteon Byeonhwa-wa Suyo Jeonmang(Changing consumption patterns and demand prediction for fishery products). Available from: <http://www.krei.re.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Fish Flow Information System. Jeongbo Suhyeop Gyetong Panmae(Fish flow information system). Available from: <http://fifis.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
- Kljjskovic-Gsspic Z. Biomonitoring of mercury in polluted coastal area using transplanted mussels. *Sci. Total Environ.* 368: 199-209 (2006)
- Korean Food and Drug Administration. Food Code I. Food and Drug Administration. Seoul, Korea. pp. 9-1-5 (2008)
- Food and Drug Administration. Food Code II. Food and Drug Administration. Seoul, Korea. pp. 10-6-11 (2008)
- Korea Health Industry Development Institute. In depth Analysis on the 3rd (2005) Korea National Health & Nutrition Examination Survey -Nutrition Survey-. Available from: <http://knhanes.cdc.go.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
- United States Environmental Protection. Mercury study report to congress Volume III: Fate and Transport of mercury in the Environment. United States Environmental Protection. Washington,

- DC, USA (1997)
21. Lee JO, Oh KS, Sho YS, Park SS, Suh JH, Lee EJ, Lee YD, Choo MH, Song MS, Woo GJ. The monitoring of total mercury and methylmercury in fish. *Annu. Rep. KFDA, Korea* 9: 147-150 (2005)
 22. Nakagawa R, Yumita Y, Hiromoto M. Total mercury intake from fish and shellfish by Japanese people. *Chemosphere* 35: 2909-2913 (1997)
 23. Burger J, Stern AH, Gochfeld M. Mercury in commercial fish: Optimizing individual choices to reduce risk. *Environ. Health Persp.* 113: 266-271 (2005)
 24. Claisse D, Cossa D, Bretaudeau-sanjuan J, Touchard G, Bombled B. Methylmercury in Molluscs along the French coast. *Mar. Pollut. Bull.* 42: 329-332 (2001)
 25. Szefer P, Ikuka K, Frelek K, Zdrojewska I, Nabrzyski M. Mercury and other trace metals (Ag, Cr, Co, and Ni) in soft tissue and byssus of *Mytilus edulis* from the east coast of Kyushu Island. *Japan. Sci. Total Environ.* 229: 227-234 (1999)
 26. Hall RA. National Marine Fisheries survey of trace elements in the fishery resource. National Marine Fisheries Service. Rockville, MD, USA (1978)
 27. US EPA. Mercury study report to congress Volume III: Fate and transport of mercury in the environment. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA (1997)
 28. Lee JY, Kim DS, Oh KS, Kang KM. The survey on heavy metal concentration in food (monitoring of heavy metal content in fishes). *Annual Rep. KFDA, Korea* 10: 215-216 (2006)
 29. Graham S. Organisms in algae-rich lakes may absorb less mercury Available from: <http://www.sciam.com/article.cfm?id=organisms-in-algae-rich-l>. Accessed Mar. 01. 2008.
 30. Wilhelm SM, Liang L, Kirchgessner D. Identification and properties of mercury species in crude oil. *Energ. Fuel.* 20: 180-186 (2006)
 31. Almela C, Algora S, Benito V, Clemente K, Devesa V, Suner M A, Velez D, Montoro R. Heavy metal, total arsenic, and inorganic arsenic contents of algae food products. *J. Agr. Food Chem.* 50: 918-923 (2002)
 32. van Netten C, Hopton Cann SA, Morley DR, van Netten JP. Elemental and radioactive analysis of commercially available seaweed. *Sci. Total Environ.* 255: 169-175 (2000)
 33. Korea Health Industry Development Institute. In depth Analysis on the 3rd (2005) Korea National Health & Nutrition Examination Survey -Nutrition Survey-. Available from: <http://knhanes.cdc.go.kr>. Accessed Mar. 01, 2008.
 34. Lee SR, Hangugin-ui Pyeonggyun Chejung-e Daehan Jalyo (Data for the average weight for a Korean). *Food Sci. Ind.* 32(4): 65-66 (1999)
 35. Egan SK, Tao S-H, Pennington JAT, Bolger PM. US Food and Drug Administration's Total Diet Study: Intake of nutritional and toxic elements. 1991-96. *Food Addit. Contam.* 19: 10-125 (2002)
 36. Cho YH, Park SO. Dietary intake and risk assessment of contaminants in Korean foods. Available from: <http://rnd.kfda.go.kr>. Accessed Dec. 30, 2009.
 37. Hwang TE, Ahn TH, Kim EJ, Lee JA, Kang MH, Kang CS, Jang YM. Monitoring of heavy metals in meat and meat products. *Annu. Rep. KFDA, Korea* 12: 91-92 (2008)
 38. Kim SH, Koh YS, Lee GS. Monitoring of heavy metal in domestic meats. *Annu. Rep. KFDA, Korea* 11: 133-134 (2007)