

건조 수산가공식품의 방사능 및 중금속 오염도 조사

이지연* · 정진아 · 전종섭 · 이성봉 · 권혜정 · 김정은 · 이병훈 · 모아라 · 최옥경

경기도보건환경연구원 농수산물안전성검사팀

Monitoring of Radioactivity and Heavy Metal Contamination of Dried Processed Fishery Products

Ji-Yeon Lee*, Jin-A Jeong, Jong-Sup Jeon, Seong-Bong Lee, Hye-Jung Kwon, Jeong-Eun Kim,
Byoung-Hoon Lee, A-Ra Mo, Ok-Kyung Choi

*Agricultural and Fishery Products Safety Inspection Team,
Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea*

(Received May 4, 2021/Revised June 7, 2021/Accepted June 11, 2021)

ABSTRACT - A total of 120 samples corresponding to 12 categories of dried processed fishery products distributed in Gyeonggi-do were examined for radioactivity contamination (^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs) and heavy metals (lead, cadmium, arsenic, and mercury). One natural radioactive material, ^{40}K , was detected in all products, while the artificial radioactive materials ^{131}I , ^{134}Cs and ^{137}Cs were not detected at above MDA (minimum detectable activity) values. The detection ranges of heavy metals converted by biological basis were found as follows: Pb (N.D.-0.332 mg/kg), Cd (N.D.-2.941 mg/kg), As (0.371-15.007 mg/kg), Hg (0.0005-0.0621 mg/kg). Heavy metals were detected within standard levels when there was an acceptable standard, but the arsenic content was high in most products, although none of the products had a permitted level of arsenic. In the case of dried processed fishery products, there are products that are consumed by restoring moisture to its original state, but there are also many products that are consumed directly in the dry state, so it will be necessary to set permitted levels for heavy metals considering this situation in the future. In addition, Japan has decided to release contaminated water from the Fukushima nuclear power plant into the ocean, so there is high public concern about radioactivity contamination of food, including fishery products. Therefore, continuous monitoring of various food items will be necessary to ease consumers' anxiety.

Key words: Dried processed fishery products, Radioactivity, Heavy metal

우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸여 있고, 이를 통해 수산물을 쉽게 공급받을 수 있는 지리적 특징이 있어 예로부터 친숙하게 수산물을 접해왔다. 2016년 유엔식량농업기구 (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)가 발간한 세계수산양식현황(State of World Fisheries and Aquaculture, SOFIA)에 따르면 한국인의 1인당 연간 수산물 소비량은 58.4 kg으로 전 세계 평균 20.2 kg과 비교해

서 많은 편이나¹⁾, 2011년 3월 동일본대지진으로 후쿠시마 원전 사고 발생 이후 식품 방사능 오염에 관한 소비자들의 공포심이 수산물의 소비를 감소시킨다는 연구 결과가 있다^{2,3)}.

일본의 후쿠시마 원전 사고 이후 우리나라는 후쿠시마 현을 비롯한 14개 현 27개 품목 농산물 및 8개 현 모든 수산물을 수입금지⁴⁾하고 있다. 그럼에도 불구하고 2018년 소비자시민모임에서 실시한 식품안전 관련 설문조사에 따르면, 소비자가 식품을 살 때 가장 우려하는 점은 방사능 오염이었고, 다음으로 중금속, 환경호르몬, 잔류농약 순으로 나타났다⁵⁾. 이는 원전 사고 및 방사능의 위험성을 알리는 TV 프로그램이나, 인터넷을 통한 정보취득이 쉽고³⁾ 이를 소재로 한 영화의 개봉 등 넘쳐나는 정보 속에서 소비자들은 여전히 식품의 방사능 오염과 이로 인한 내부 피폭의 가능성에 불안함을 느끼고 있는 것으로 볼 수 있다.

국내에서는 식품의약품안전처에서 식품 중 방사성물질

*Correspondence to: Ji-Yeon Lee, Agricultural and Fishery Products Safety Inspection Team, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon 16381, Korea
Tel: +82-31-290-6683, Fax: +82-31-294-4602
E-mail: jylee0317@gg.go.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기준을 정하여 관리하고 있으며, 요오드(^{131}I)는 모든 식품에서 100 Bq/kg 이하, 세슘($^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$)은 영·유아용 식품, 유 및 유가공품, 아이스크림류는 50 Bq/kg 이하, 그 외 모든 식품에서 100 Bq/kg 이하로 관리되고 있다⁶⁾. 방사성 세슘의 경우 국제식품규격위원회(Codex)의 1,000 Bq/kg 이하, 미국 1,200 Bq/kg 이하 기준과 비교했을 때 매우 엄격한 수준으로 관리되고 있으나^{7,8)}, 최근 일본이 원전 오염수의 해양 방류를 최종 결정한 것으로 알려져, 수산물에 대한 방사능 오염 우려가 클 것으로 예측된다.

산업이 급속하게 발전하면서 생활하수, 산업폐수 등에 의하여 연안 해역의 환경오염이 가속화되고 있으며⁹⁾, 육상에서 연안 수역으로 유입된 중금속은 먹이사슬에 의해 생태계에 농축되고, 최종적으로는 인체에 축적된다^{10,11)}. 중금속 중에서도 납, 카드뮴, 수은은 축적성이 강해 만성중독을 일으키기 쉽고, 비소는 발암성 원소로 알려져 있다¹²⁾. 1974년 FAO/WHO 합동 식품첨가물전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 감시대상이 되는 중금속으로 수은, 납, 카드뮴, 비소 등을 우선순위로 다루기로 하였다¹³⁾. 또한 국내 유해물질 관리의 우선순위를 도출한 결과에서도 카드뮴, 납, 수은, 비소의 순서로 나타났으며¹⁴⁾, 이러한 중금속은 소비자들이 식품 구매시 방사능 다음으로 우려하는 점이 중금속⁶⁾임을 고려할 때, 위해 관리가 더욱 필요한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 수분을 제거하여 수송이 편리할 뿐만 아니라 장기 보존과 소비가 편리한 건조 수산가공식품에서 방사능(^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs) 및 중금속(납, 카드뮴, 비소, 수은) 오염도를 모니터링하여 소비자의 불안을 해소하고, 건조 수산가공식품의 안전성 확보 및 적절한 중금속 기준 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

Materials and Methods

시료

본 연구에서는 2020년 3월에서 11월까지 경기도내 대형 마트에서 판매되거나, 도내 학교 급식에 납품되는 식재료 및 인터넷에서 유통 중인 제품 중 건조 수산가공식품 12 품목 총 120건을 대상으로 하였다. 시료의 품목별로는 해조류 40건(미역, 다시마, 톳, 김 각 10건), 패류 20건(조개, 홍합 각 10건), 어류 30건(멸치, 황태, 밴댕이 각 10건), 연체류 20건(오징어, 꼴뚜기 각 10건), 갑각류 새우 10건으로, 제품의 종류 및 원산지는 Table 1과 같다. 수입산 제품과 국내산 제품의 비교를 위해 수입산 제품이 있을 경우 우선 구입하였으며, 모든 제품은 원재료 100%인 제품으로 단순 건조 제품 및 일부 분말 형태의 제품도 포함하였다.

시약 및 전처리

방사능(^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs)

시료는 식품공전 제8. 일반시험법 9.9 방사능 중 직접법에 따라⁶⁾ 가루 형태의 시료는 방사능 측정용기인 1 L 마린넬리 비커(Marinelli beaker, External diameter 142.3 mm, Height 140 mm, Hyosung precision co., Okcheon, Korea)에 그대로 충전하였고, 이외의 시료는 식품용 분쇄기(Robot Coupe, Ridgeland, MS, USA)로 갈아 균질화하여 충전하였다.

중금속(납, 카드뮴, 비소, 수은)

납, 카드뮴, 비소의 분석을 위한 표준용액은 ICP-MS Calibration Standard 2 (Accustandard, New haven, CT, USA)를 1% 질산(Chemitop, Jincheon, Korea)으로 약 0.5, 2.5,

Table 1. Classifications and originating countries of samples used in this study

| Group | Name of samples | Total No. of samples | Domestic | Imported* (n) |
|------------|--------------------------|----------------------|----------|--------------------------|
| Seaweed | Dried sea mustard | 10 | 10 | - |
| | Dried kelp | 10 | 10 | - |
| | Dried hizikia fusiformis | 10 | 10 | - |
| | Dried laver | 10 | 10 | - |
| Shellfish | Dried clam | 10 | 4 | China (6) |
| | Dried mussel | 10 | 10 | - |
| | Dried anchovy | 10 | 7 | China (2), Sri lanka (1) |
| Fish | Dried pollack | 10 | - | China (2), Russia (8) |
| | Large-eyed herring | 10 | 10 | - |
| Mollusks | Dried squid | 10 | 4 | Vietnam (5), China (1) |
| | Dried baby octopus | 10 | 10 | - |
| Crustacean | Dried shrimp | 10 | 5 | China (5) |
| Total | | 120 | 90 | 30 |

*Imported products are shown as country of origin.

5.0, 10.0 µg/kg 농도로 희석(W/W)하여 사용하였다. 시료의 전처리는 식품공전 제8. 일반시험법 9.1.2 납(Pb) 시험법 중 마이크로웨이브법을 따랐으며⁶⁾, 균질화된 시료 약 0.2-0.5 g 을 마이크로웨이브용 vessel에 정밀히 취해 70% 질산 (Chemitop, Jincheon, Korea) 4 mL를 가한 후, Microwave (Multiwave7000, Anton paar, Graz, Austria)를 이용하여 110 bar, 260°C 조건에서 20분간 분해하였다. 분해가 끝난 시료는 증류수를 가하여 표준용액 범위 내 농도가 되도록 적절히 희석(W/W)하여 시험용액으로 하였다.

수은 분석을 위한 표준용액은 Mercury ICP standard (Merck, Darmstadt, Germany)를 0.01% L-cysteine (Sigma-Aldrich, St.Louis, MO, USA) 용액으로 0.1 µg/mL가 되게 희석한 후, 도자기제 보트에 각 0, 30, 60, 90 µL로 분주 하여 0, 3, 6, 9 ng 양으로 사용하였다.

기기분석

방사능 농도 분석 및 최소검출가능농도

방사능 농도 분석에 사용된 장비는 고순도 게르마늄 검출기(high purity germanium detector (HPGe), AMETEK ORTEC, Oak Ridge, TN, USA)로 상대 효율은 60%, 고압(high voltage) 2300 V 일 때 에너지 분해능(full width half maximum, FWHM)은 ⁶⁰Co 1332.5 keV에서 1.95 keV 이하이다.

장비의 에너지 교정 및 효율 교정에 사용한 표준선원은 한국표준과학연구원(Korea Research Institute of Standards and Science)에서 제작한 감마선 방출 혼합 핵종(10개) 방사능 인증표준물질로, Am-241 (americium, 59.5 keV), Cd-109 (cadmium, 88.0 keV), Co-57 (cobalt, 122.1, 136.5 KeV), Ce-139 (cerium, 165.9 keV), Cr-51 (chromium, 320.1 keV), Sn-113 (tin, 391.7 keV), Sr-85 (strontium, 514.0 keV), Cs-137 (cesium, 661.7 keV), Co-60 (cobalt, 1173.2, 1332.5 keV), Y-88 (yttrium, 898.0, 1836.1 keV)을 포함하며, 시료는 식품공전 시험법⁶⁾에 따라 10,000초간 측정하였다. 측정이 끝난 스펙트럼은 분석용 프로그램인 Gamma Vision (AMETEK ORTEC, Oak Ridge, TN, USA)을 이용하여 분석하였다.

방사능 농도 분석에서 최소검출가능농도(minimum detectable activity, MDA)는 Currie에 의해 제안된 검출한계치(lower limits of detection, LLD)를 바탕으로 결정되며, 계측의 통계적인 부분만을 고려하여 방사능 존재 여부를 나타내는 개념이다¹⁵⁾. 본 연구에서는 검출한계치 중 검출한계(detection limit, LD)에 방사능 농도에 영향을 주는 효율, 시료량, 시료측정시간 등 모든 인자가 포함된 최소검출가능농도를 이용하여 방사능의 존재 여부를 판단하였으며, 이는 아래의 식에 의해 산출되었다¹⁵⁻¹⁷⁾.

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65 \times \mu_B}{\epsilon \times m \times I_\gamma \times T_s}$$

μ_B : 백그라운드의 불확도

ϵ : 효율

m : 시료량(kg)

I_γ : 감마방출률

T_s : 시료측정시간(sec)

중금속 농도 분석(납, 카드뮴, 비소, 수은)

납, 카드뮴, 비소는 ICP-MS (Nexion 300D, PerkinElmer, Waltham, MD, USA)를 이용하여 측정하였으며, 분석 조건은 Table 2에 나타내었다. 비소는 NaCl의 함량이 높은 시료일 경우 ICP-MS의 분석 가스인 아르곤(Ar) 가스와 Cl 이 ArCl (m/z 75) 형태로 결합하여 비소와 비슷한 분자량을 나타내어 간섭을 일으킬 수 있으므로 이러한 간섭을 제거하기 위해 아르곤(Ar) 가스 대신 암모니아(NH₃) 가스로 분석하는 DRC (dynamic reaction cell) Mode로 분석하였다.

수은은 균질화된 시료 약 70 mg을 취해 가열기화금아말 감법의 원리로 분석하는 수은분석기(MA-3000, Nippon Instrument Co., Tokyo, Japan)로 측정하였다.

수분 보정

수산물의 중금속 기준은 생물 기준으로 적용하게 되어 있어, 모든 측정 결과는 수분 보정을 통해 생물 기준으로 환산하였으며, 제품의 수분 함량은 수분측정기(MA100, Sartorius, Göttingen, Germany)로 측정된 후, 국립농업과학원 국가표준식품성분표¹⁸⁾에 있는 생물 수분 함량을 적용하여 아래의 식에 의해 환산하였다.

$$\text{생물 중 검출농도} = \text{건조물 검출농도} \times \frac{(100 - \text{건조 전 수분함량} \%)}{(100 - \text{건조물 수분함량} \%)}$$

중금속 유효성검증

중금속 검사의 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 ICH (International council for harmonisation of technical requirements for pharmaceuticals for human use)에서 제시한 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법¹⁹⁾에 따라 구하였다.

Table 2. The operating condition of ICP-MS

| Parameters | Conditions | | |
|---------------------|---------------------|---------|--------|
| RF Power | 1600 Watt | | |
| Aux. gas | 1.2 L/min as Argon | | |
| Neb. gas | 1.02 L/min as Argon | | |
| Pulse stage voltage | 900 V | | |
| Mass | Pb | Cd | As |
| | 208.977 | 111.904 | 74.922 |

$$\text{LOD} = 3.3 \times \sigma/S$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \sigma/S$$

σ = The standard deviation of the response

S = The slope of the calibration curve

회수율(recovery)은 한국표준과학연구원에서 구입한 인증표준물질(certified reference material, CRM)인 밀가루(CRM No. 108-01-006) 및 굴 건조 분말(CRM No. 108-04-003)을 이용하여 3회 반복 측정하여 구하였으며, 직선성(linearity)은 각 표준용액을 적절한 농도로 조제 후, 3회 반복 측정하여 결정계수(coefficient of determination, R^2)로 확인하였다.

통계처리

자료의 통계분석은 SPSS 18.0 (Statistical package for social science, IBM Co., Armonk, NY, USA)을 이용하였으며, 건조 수산가공식품의 종류에 따른 중금속 함량 차

이를 알아보기 위해 ANOVA test를 실시한 후, Scheffe test를 이용하여 사후 검증을 실시하였다. 또 국내산과 수입산의 중금속 함량 차이를 비교하기 위해 두 그룹간 t-test를 실시하였으며, 모두 $P < 0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다.

Results and Discussion

유효성 검증

중금속 분석의 유효성 검증을 위한 검출한계, 정량한계 및 회수율은 Table 3에 나타내었다. 납, 카드뮴, 비소, 수은의 검출한계는 각각 0.0192 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.0112 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.0128 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.0004 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 정량한계는 각각 0.0583 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.0340 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.0387 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.0013 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며, 각각 중금속별 검출한계 미만의 결과는 N.D. (not detected) 처리하였다.

중금속 4종의 회수율 측정 결과 CRM에서 제시한 인증값에 대하여 납 93.3 \pm 1.2%, 카드뮴 96.6 \pm 0.5%, 비소 87.7 \pm 0.6%, 수은 102.0 \pm 2.4% 회수율을 나타내었으며, 직선성 확인 결과 납, 카드뮴, 비소는 0.999 이상, 수은은 0.998 이

Table 3. Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) of heavy metal analysis and recovery of certified reference materials (CRM)

| Element | LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | Linearity | Concentration* (mg/kg) | | Recovery (%) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|------------------------|---------------------|-----------------|
| | | | | Certified | Determined | |
| Pb | 0.0192 | 0.0583 | >0.9999 | 0.2888 \pm 0.0022 | 0.2695 \pm 0.0035 | 93.3 \pm 1.2 |
| Cd | 0.0112 | 0.0340 | >0.9999 | 3.405 \pm 0.067 | 3.289 \pm 0.015 | 96.6 \pm 0.5 |
| As | 0.0128 | 0.0387 | >0.9996 | 10.39 \pm 0.34 | 9.11 \pm 0.06 | 87.7 \pm 0.6 |
| Hg | 0.0004 | 0.0013 | >0.9980 | 0.670 \pm 0.033 | 0.683 \pm 0.016 | 102.0 \pm 2.4 |

*Mean \pm SD.

Table 4. Radioactivity concentration of dried processed fishery products

| Group | Name of samples | N | MDA* range (Bq/kg) | | | ⁴⁰ K Range |
|------------|--------------------------|-----|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| | | | ¹³¹ I | ¹³⁴ Cs | ¹³⁷ Cs | |
| Seaweed | Dried sea mustard | 10 | <0.04-<0.06 | <0.03-<0.06 | <0.03-<0.07 | 9.47-71.18 |
| | Dried kelp | 10 | <0.08-<0.23 | <0.08-<0.23 | <0.11-<0.40 | 448.11-9072.70 |
| | Dried hizikia fusiformis | 10 | <0.07-<0.16 | <0.07-<0.20 | <0.09-<0.19 | 964.40-4152.50 |
| | Dried laver | 10 | <0.11-<0.24 | <0.10-<0.19 | <0.11-<0.24 | 240.00-910.18 |
| Shellfish | Dried clam | 10 | <0.05-<0.11 | <0.04-<0.09 | <0.05-<0.14 | 36.39-139.36 |
| | Dried mussel | 10 | <0.05-<0.07 | <0.04-<0.06 | <0.05-<0.09 | 102.35-222.61 |
| | Dried anchovy | 10 | <0.08-<0.20 | <0.06-<0.15 | <0.10-<0.16 | 77.50-470.55 |
| Fish | Dried pollack | 10 | <0.13-<0.18 | <0.07-<0.24 | <0.12-<0.24 | 56.16-1016.60 |
| | Large-eyed herring | 10 | <0.04-<0.18 | <0.05-<0.12 | <0.09-<0.14 | 235.92-352.01 |
| Mollusks | Dried squid | 10 | <0.04-<0.25 | <0.03-<0.24 | <0.05-<0.25 | 107.30-410.32 |
| | Dried baby octopus | 10 | <0.06-<0.14 | <0.06-<0.10 | <0.07-<0.12 | 135.96-260.06 |
| Crustacean | Dried shrimp | 10 | <0.04-<0.27 | <0.04-<0.22 | <0.04-<0.21 | 82.44-318.43 |
| Total | | 120 | <0.04-<0.27 | <0.03-<0.24 | <0.03-<0.40 | 9.47-9072.70 |

*MDA denoted minimum detectable activity.

상의 결정계수(R^2) 값을 나타내었다. AOAC 가이드라인^{20,21)}에 따르면 분석하고자 하는 물질의 농도에 따른 회수율 범위가 있으며, 0.1-10 mg/kg 농도 범위의 회수율(80-110%) 및 국제식품규격위원회(codex alimentarius commission, CAC/GL71-2009)²²⁾에서 제시하는 직선성($R^2>0.98$)과 비교했을 때 본 연구는 기준에 부합하는 것을 확인하였다.

방사능 농도 분석

시료의 방사능 분석 결과는 Table 4에 나타내었다. 모든 시료에서 자연 방사성 핵종 중 하나인 ^{40}K 만 검출되었으며, 원자력발전소에서 사용하는 핵연료, 원자로와 발전기를 작동하는데 사용한 장비, 사용 후의 연료 등 핵반응을 통해 만들어진 인공 방사성 물질인 ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs 는 모두 최소검출가능농도(MDA) 이하의 값을 나타내었다. 다시마, 톳, 김의 ^{40}K 농도는 어패류 보다 해조류에서 높다는 기존의 연구결과^{16,23)}와 유사한 결과를 나타내었으나, 미

역의 경우는 다소 낮았다.

건조 수산물 시료일 경우 방사능 측정용기에 들어갈 수 있는 양은 건조되지 않은 수산물에 비해 적고, ^{40}K (1460.8 keV)보다 낮은 에너지에 주 피크가 존재하는 ^{131}I (364.5 keV), ^{134}Cs (604.7 keV), ^{137}Cs (661.7 keV)은 ^{40}K 에 의한 백그라운드의 증가로 최소검출가능농도가 커지는 문제가 있다¹⁶⁾. 그러나 본 실험 결과 최소검출가능농도 범위는 ^{131}I 은 <0.04 - <0.27 , ^{134}Cs 은 <0.03 - <0.24 , ^{137}Cs 은 <0.03 - <0.4 로 모든 제품에서 인공 방사성 물질의 최소검출가능농도는 0.5 Bq/kg 미만으로 나타났다. 이를 통해 식품공전에서 제시한 10,000초 측정으로 1 Bq/kg의 값도 측정 가능한 신뢰성 있는 결과 값을 얻은 것으로 판단된다.

본 연구 결과를 바탕으로 볼 때, 현재 건조 수산가공식품의 섭취에 의한 내부 피폭 우려는 크지 않을 것으로 판단되며, 유통 중인 건조 수산물은 인공 방사성 물질로부터 안전한 것으로 판단된다. 그러나 시료가 수산물 중에

Table 5. Contents of heavy metals in dried processed fishery products

| Name of samples | N* | Pb | Cd | As | Hg |
|--------------------------|-----|--|---|---|--|
| | | Mean±SD (minimum-maximum) | | | |
| Dried sea mustard | 10 | 0.019±0.010 ^{ab**} (0.006-0.038) | 0.122±0.070 ^{NS***} (0.032-0.221) | 4.628±1.179 ^c (2.604-6.062) | 0.003±0.001 ^a (0.0010-0.0041) |
| Dried kelp | 10 | 0.011±0.007 ^a (N.D.-0.025) | 0.029±0.013 (0.005-0.053) | 4.556±1.782 ^c (1.316-6.380) | 0.001±0.0003 ^a (0.0009-0.0019) |
| Dried hizikia fusiformis | 10 | 0.115±0.080 ^{bc} (0.023-0.294) | 0.274±0.139 (0.037-0.448) | 11.838±1.838 ^d (8.922-15.007) | 0.004±0.001 ^a (0.0022-0.0057) |
| Dried laver | 10 | 0.025±0.007 ^{ab} (0.011-0.036) | 0.190±0.081 (0.019-0.287) | 2.381±0.899 ^{bc} (1.264-3.905) | 0.001±0.0001 ^a (0.0005-0.0008) |
| Dried clam | 10 | 0.099±0.041 ^{abc} (0.060-0.169) | 0.079±0.060 (0.029-0.186) | 0.910±0.410 ^a (0.371-1.454) | 0.005±0.002 ^a (0.0020-0.0070) |
| Dried mussel | 10 | 0.165±0.059 ^c (0.058-0.236) | 0.197±0.102 (0.106-0.454) | 1.384±0.734 ^{ab} (0.423-2.842) | 0.004±0.002 ^a (0.0022-0.0068) |
| Dried anchovy | 10 | 0.049±0.054 ^{ab} (0.010-0.194) | 0.069±0.020 (0.051-0.106) | 2.220±1.781 ^{bc} (0.579-4.907) | 0.013±0.013 ^{ab} (0.0036-0.0386) |
| Dried pollack | 10 | 0.038±0.068 ^{ab} (N.D.-0.191) | 0.007±0.006 (N.D.-0.017) | 1.276±0.413 ^{ab} (0.744-1.970) | 0.011±0.005 ^{ab} (0.0039-0.0190) |
| Large-eyed herring | 10 | 0.088±0.022 ^{abc} (0.063-0.123) | 0.031±0.011 (0.017-0.058) | 4.313±1.881 ^c (0.745-7.605) | 0.023±0.015 ^b (0.0069-0.0585) |
| Dried squid | 10 | 0.082±0.096 ^{abc} (0.010-0.332) | 0.045±0.023 (0.019-0.081) | 3.804±2.456 ^{bc} (0.541-7.583) | 0.024±0.014 ^b (0.0147-0.0621) |
| Dried baby octopus | 10 | 0.028±0.013 ^{ab} (0.012-0.052) | 0.544±0.261 (0.209-0.859) | 1.396±0.518 ^{ab} (0.710-2.197) | 0.005±0.002 ^a (0.0028-0.0078) |
| Dried shrimp | 10 | 0.054±0.031 ^{ab} (0.017-0.121) | 0.731±1.176 (0.007-2.941) | 4.857±1.290 ^c (2.616-6.936) | 0.012±0.008 ^{ab} (0.0025-0.0220) |
| Total | 120 | 0.066±0.065 (N.D.-0.332) | 0.200±0.406 (N.D.-2.941) | 3.630±3.170 (0.371-15.007) | 0.009±0.011 (0.0005-0.0621) |

*Number of samples.

**Means with different letters (a-d) within vertical column are significantly different by scheffé test ($P<0.05$).

***NS means not significant.

서도 건조 제품에 한정되어 있고, 제품의 특성상 국내산 제품이 다수여서 추후에는 다양한 수입 수산물까지 확대해서 모니터링 할 필요가 있을 것이다.

중금속 함량 분석

식품별 중금속 함량

시료의 평균 중금속 함량은 Table 5에 나타내었다. 납의 평균 함량[(평균±표준편차(최소값-최대값))은 0.066±0.065 (N.D.-0.332) mg/kg으로, 수산 건포류에서 납 평균 0.051 mg/kg을 보인 Hwang 등¹²⁾의 연구 결과와 유사하였다. 품목별로는 다시마에서 0.011±0.007(N.D.-0.025) mg/kg으로 가장 낮고, 홍합에서 0.165±0.059(0.058-0.236) mg/kg으로 가장 높게 나타났다.

카드뮴의 평균 함량은 0.200±0.406(N.D.-2.941) mg/kg으로, 품목별로는 황태에서 평균 0.007±0.006(N.D.-0.017) mg/kg으로 가장 낮았고, 새우에서 평균 0.731±1.176(0.007-2.941) mg/kg으로 가장 높게 나타났으나, 품목에 따른 유의적인 차이는 없었다($P>0.05$). 현재 우리나라 수산물의 중금속 기준에서 갑각류의 카드뮴은 1.0 mg/kg 이하로 관리되고 있으나, 새우 제품 중 2개의 새우 분말 제품이 기준보다 약 3배 정도 높은 2.941 mg/kg, 2.884 mg/kg으로 나타났다. 한편, 식품공전의 수산물 중금속 시험법⁶⁾에서 새우는 머리, 꼬리, 내장, 껍질을 제거한 근육부를 시험 시료로 하고 있으나, 본 제품의 경우 새우의 머리를 포함하여 전체를 건조시킨 후 가루로 만든 것으로 확인되었다. 기존의 Kwon 등²⁴⁾의 연구에 의하면 건조 새우의 머리는 몸통에 비해 카드뮴 함량이 10배 이상 높다는 연구결과가 있으며, 이를 근거로 볼 때 새우의 머리를 포함한 제품이 라 높게 나왔을 것으로 추정된다. 그러나 건조 새우의 경우 유통 단계에서 머리 부위를 제외하지 않는 이상 통째로 섭취하는 경우가 많고, 생물 새우의 경우에도 머리를 섭취하는 경우가 다수 있기 때문에 추후에는 이를 고려한 기준의 재설정이 필요할 것으로 판단된다.

비소의 평균 함량은 3.630±3.170(0.371-15.007) mg/kg, 수은은 0.009±0.011(0.0005-0.0621) mg/kg으로, 다른 중금속에 비해 비소는 매우 높고 수은은 매우 낮게 나타났는데, 이는 수산물의 중금속 함량에서 비소가 높고, 수은은 낮게 나타난 기존의 연구 결과와 일치하였다^{12,25)}. 비소의 경우 특히 톳에서 평균 11.838±1.838(8.922-15.007) mg/kg으로 높았으며, 이는 기존의 Ryu 등²⁶⁾의 연구에서 톳의 생물 기준 평균 비소 함량이 3.63±2.19 mg/kg이었다는 결과보다도 매우 높은 수치였는데, 수산물의 특성상 채취 지역 및 시기에 따라 비소 함량이 다르게 나타났을 것으로 추측된다. 또 해조류의 비소 함량은 톳, 미역, 다시마와 같이 갈조류에서 홍조류인 김보다 높았으며, 이는 홍조류보다 갈조류에서 비소 함량이 높다는 Lee²⁷⁾의 연구 결과와 일치하였다.

수은은 대체로 낮은 함량을 나타냈으며, 밴댕이는 0.023±0.015(0.0069-0.0585) mg/kg, 오징어는 0.024±0.014 (0.0147-0.0621) mg/kg으로 시료 중 비교적 높았으나, 국내 수산물의 어류와 연체류의 수은 기준인 0.5 mg/kg과 비교했을 때 20분의 1 정도의 낮은 수준이었다. 시료별 평균 중금속 함량 확인 결과 카드뮴을 제외한 납, 비소, 수은은 모두 품목에 따라 중금속 함량에 통계적으로 유의적인 차이를 나타내었다($P<0.05$).

원산지에 따른 중금속 함량

수입산과 국내산 제품의 중금속 함량은 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 원산지에 따른 납, 카드뮴, 비소, 수은의 평균 함량(평균±표준편차)은 국내산 조개에서 각각 0.114±0.057 mg/kg, 0.039±0.011 mg/kg, 1.016±0.497 mg/kg, 0.006±0.001 mg/kg이었고, 수입산은 0.088±0.026 mg/kg, 0.107±0.060 mg/kg, 0.840±0.374 mg/kg, 0.004±0.001 mg/kg로, 카드뮴 함량에서만 유의적인 차이가 있었다($P<0.05$). 이는 Yoon 등²⁵⁾의 연구결과에서 건조갯살에서 카드뮴 함량은 수입산 제품에서 높게 나타난 것과 일치하였으나, 기타 중금속 역시 수입산 건조갯살에서 높게 나타난 것과는 다른 경향을 나타내었다.

멸치의 납, 카드뮴, 비소, 수은의 평균 함량은 국내산은 각각 0.057±0.063 mg/kg, 0.067±0.019 mg/kg, 2.459±2.075 mg/kg, 0.016±0.015 mg/kg이었고, 수입산은 0.032±0.017 mg/kg, 0.075±0.025 mg/kg, 1.664±0.829 mg/kg, 0.007±0.002 mg/kg이었으며, 오징어는 국내산에서 0.014±0.004 mg/kg, 0.052±0.025 mg/kg, 2.183±2.269 mg/kg, 0.031±0.021 mg/kg, 수입산에서 0.127±0.102 mg/kg, 0.041±0.023 mg/kg, 4.884±2.065 mg/kg, 0.019±0.004 mg/kg으로 나타났다. 그러나 멸치와 오징어의 경우 국내산과 수입산 제품에서 유의적인 차이는 없었다($P>0.05$).

국내산 새우에서 납, 카드뮴, 비소, 수은 평균 함량은 각각 0.068±0.037 mg/kg, 1.417±1.390 mg/kg, 4.480±0.888 mg/kg, 0.017±0.006 mg/kg, 수입산은 0.040±0.020 mg/kg, 0.044±0.041 mg/kg, 5.235±1.611 mg/kg, 0.006±0.006 mg/kg으로 이 중에서 수은 함량만 통계적으로 유의한 차이를 나타내었는데($P<0.05$), 이는 기존의 연구에서 국내산 새우에서 수입산보다 수은 함량이 높다는 결과와 일치하였으나, 기존의 연구에서는 유의적인 차이는 없었다^{12,25)}.

본 연구 결과 건조 수산가공식품에서 중금속 함량은 비소>카드뮴>납>수은 순이었으며, 기준이 있는 제품의 경우 모두 기준 대비 낮은 수준으로 나타났다. 특히 다른 중금속에 비해 검출 농도가 높은 비소는 대부분의 시료에서 높게 나타났는데, 현재 모든 수산물에서 비소의 기준은 없는 실정이다. 현재까지의 연구에 의하면, 식품에서 검출되는 비소는 대부분 유기비소로, 무기비소에 비해 인체에 끼치는 영향은 덜 한 것으로 알려져 있으나, 해조류에서는

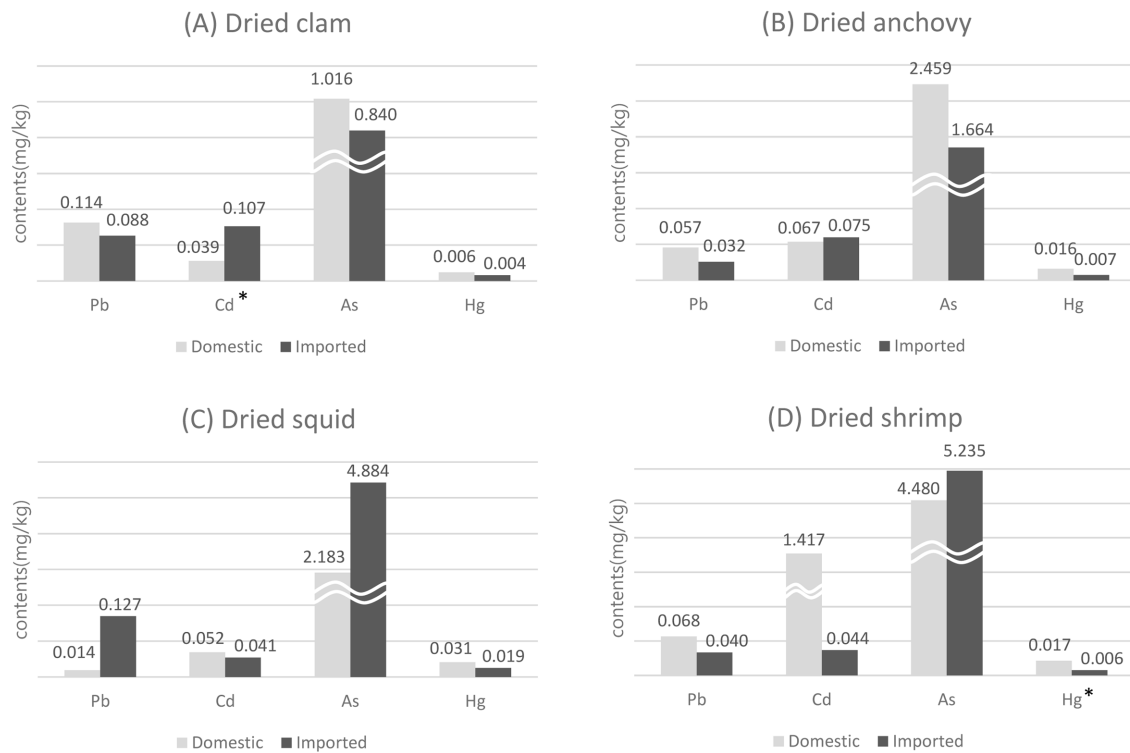


Fig. 1. Comparison of heavy metal contents between domestic and those of imported products. The asterisk marks a significant in difference by paired t-test ($P < 0.05$).

무기비소 함량이 높다는 연구가 있으며²⁸⁻³⁰, 특히 톳에서 무기비소 함량이 높은 것으로 알려져 있어²⁶⁻²⁸ 이를 함유한 가공식품에서는 무기비소 기준이 설정되어 있다. 따라서 추후에는 수산물 중 총 비소 함량뿐만 아니라 무기비소 함량도 같이 연구가 진행되어야 할 것으로 판단되며, 이를 바탕으로 기준 설정도 고려되어야 할 것이다.

수산물의 건조 방법엔 천일건조, 열풍건조, 동결건조 등 다양한 방식이 있고, 이러한 가공 방법에 따라 중금속 오염 정도가 다르며, 또 원재료의 채취 시기나 지역에 따라서도 다르다^{25,31,32}. 이 같은 특징 때문에 기존의 연구와 비교했을 때, 톳의 비소 함량이 높게 나타나는 것 외에는 뚜렷한 경향성은 확인되지 않았으나, 중금속은 장기간 폭로될 경우 인체에 축적되어 유해한 영향을 끼치므로 다양한 제품에서 지속적인 모니터링이 필요할 것이다. 또 시료 증김, 멸치, 황태, 오징어, 꼴뚜기, 새우 등 건조 형태로 직접 섭취 가능한 제품의 경우에는 생물 기준이 아닌 건조 기준으로 별도의 중금속 기준이 마련될 필요가 있을 것으로 사료된다.

국문요약

건조 수산가공식품의 안전성 확보를 위해 2020년 경기 도 내 유통 중인 건조 수산가공식품 12품목 120건을 수

거하여 방사능(¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs) 및 중금속(납, 카드뮴, 비소, 수은) 함량을 분석하였다. 모든 시료에서 자연 방사성 핵종 중 하나인 ⁴⁰K만 검출되었으며, 인공 방사성 물질인 ¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs는 최소검출가능농도(MDA) 이하의 값을 나타내었다. 중금속의 평균 함량[평균±표준편차(최소값-최대값)]은 생물로 환산하였을 때 납 0.066±0.065(N.D.-0.332) mg/kg, 카드뮴 0.200±0.406(N.D.-2.941) mg/kg, 비소 3.630±3.170(0.371-15.007) mg/kg, 수은 0.009±0.011(0.0005-0.0621) mg/kg 이었으며, 수산물에서 중금속 기준이 있는 제품의 경우 모두 기준 규격 이내로 나타났다. 국내산 제품과 수입산 제품의 중금속 함량은, 조개의 카드뮴과 새우의 수은 함량에서만 유의적인 차이를 나타내었다($P < 0.05$). 본 연구 결과, 유통 중인 건조 수산가공식품에서 방사능 및 중금속은 안전한 수준인 것으로 판단되나, 식품 중 특히 수산물에서 방사능 오염에 대한 국민의 우려가 크기 때문에 국민들의 불안감 해소를 위해 방사능 검사는 지속적으로 필요할 것으로 생각된다. 또 향후 건조 수산가공식품 중에서도 건조된 형태로 직접 섭취 가능한 제품의 중금속 관리 기준 설정을 위한 기초 자료로 활용할 수 있을 것이다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

| | |
|-----------------|---|
| Ji-Yeon Lee | https://orcid.org/0000-0002-3795-3329 |
| Jin-A Jeong | https://orcid.org/0000-0001-9714-1421 |
| Jong-Sup Jeon | https://orcid.org/0000-0001-7636-2508 |
| Seong-Bong Lee | https://orcid.org/0000-0001-5724-7774 |
| Hye-Jung Kwon | https://orcid.org/0000-0001-7923-937X |
| Jeong-Eun Kim | https://orcid.org/0000-0003-2768-0993 |
| Byoung-Hoon Lee | https://orcid.org/0000-0002-2554-0834 |
| A-Ra Mo | https://orcid.org/0000-0001-8239-5445 |
| Ok-Kyung Choi | https://orcid.org/0000-0002-6954-8109 |

References

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016. The State of World Fisheries and Aquaculture: 2016. FAO, Rome, Italy, pp. 176-178.
2. Choi, K.D., Kang, H.G., Joo, H.Y., Does the harmful information regarding food safety affect the consumption pattern of consumers? - focusing on Fukushima nuclear accident. *JKES*, **34**, 41-83 (2016).
3. Ha, J.C., Song, Y.J., An investigation of awareness on the Fukushima nuclear accident and radioactive contamination. *J. Radiat. Prot. Res.*, **41**, 7-14 (2016).
4. Ministry of Food and Drug Safety, (2021, February 24). Countermeasures after the nuclear accident. Retrieved from <https://radsafe.mfds.go.kr/CFQCC02F01>
5. Korea Food Communication Forum, (2021, January 14). The biggest threat to food safety for domestic consumers is 'Radioactive pollution'. Retrieved from <http://www.foodnmed.com/news/articleView.html?idxno=17019>
6. Ministry of Food and Drug Safety, (2021, February 24). Food Code. Retrieved from https://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/01_01.jsp
7. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. Radioactive Safety Management in Food, Osong, Korea. pp. 21-25.
8. Yun, E.S., Kim, A.K., Lee, J.S., Shin, J.M., Choi, S.J., Won, S.J., Kim, Y.S., Oh, Y.H., Jung, K., Survey on the actual condition of radioactivity of food distributed in Seoul. *Report of S.I.H.E.*, **53**, 26-34 (2017).
9. Mok, J.S., Shim, K.B., Cho, M.R., Lee, T.S., Kim, J.H., Contents of heavy metals in fishes from the Korean coasts. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **38**, 517-524 (2009).
10. Rashed, M.N., Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environ. Int.*, **27**, 27-33 (2001).
11. Mok, J.S., Lee, K.J., Shim, K.B., Lee, T.S., Song, K.C., Kim, J.H., Contents of heavy metals in marine invertebrates from the Korean coast. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **39**, 894-901 (2010).
12. Hwang, Y.O., Kim, S.U., Ryu, S.H., Ham, H.J., Park, G.Y., Park, S.G., Contents of mercury, lead, cadmium, and arsenic in dried marine products. *Anal. Sci. Technol.*, **22**, 336-344 (2009).
13. World Health Organization, 1974. Toxicological evaluation of certain food additives with a review of general principles and of specifications. Committee on Food Additives, Geneva, Switzerland, pp. 5-40.
14. Jeong, J.Y., Jung, Y.K., Hwang, M.S., Jun, K.K., Yoon, H.J., Prioritizing management ranking for hazardous chemicals reflecting aggregate exposure. *J. Food Hyg. Saf.*, **27**, 349-355 (2012).
15. Currie, L.A., Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Anal. Chem.*, **40**, 586-593 (1968).
16. Kim, C.J., Lim, C.S., Lee, W.N., Jang, M., Ji, Y.Y., Chung, K.H., Kang, M.J., Survey study on radioactivity of domestic fishery product. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **47**, 789-792 (2015).
17. Ministry of Food and Drug Safety, 2019. A study on the improvement of radioactive (Gamma-nuclear) testing methods in food. MFDS, Osong, Korea, pp. 63-68.
18. Rural Development Administration National Institute of Agricultural Sciences, (2021, January 10). National Standard Food Ingredient Table. Retrieved from <http://korean-food.rda.go.kr/kfi/fct/fctFoodSrch/list>
19. ICH Steering Committee, 2005. ICH harmonised tripartite guideline – Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2(R1). ICH, Geneva, Switzerland, pp. 11-12.
20. Association of Official Analytical Chemists, 2016. Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements AOAC official methods of analysis. AOAC International, Rockville, MD, USA, pp. 1-18.
21. Association of Official Analytical Chemists, 2002. AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. AOAC, Gaithersburg, MD, USA, pp. 1-38.
22. Codex Alimentarius Commission, 2009. Guidelines for the design and implementation of national regulatory food safety assurance programme associated with the use of veterinary drugs in food producing animals. CAC/GL 71. CAC, Rome, Italy, pp.1-42.
23. Korea Institute of Nuclear Safety, 2014. Marine environmental radioactivity survey. Nuclear Safety And Security Commission, Daejeon, Korea, pp. 36-44.
24. Kwon, H.J., Kim, K.A., Kim, Y.S., Kang, S.H., Kwak, S.H., Kang, K.J., Lee, P.S., Cho, W.H., Moh, A.R., Park, Y.B., A study on heavy metal and selenium levels in dried seafoods. *J. Food Hyg. Saf.*, **34**, 562-570 (2019).
25. Yoon, Y.T., Kim, D.G., Han, E.J., Han, K.Y., Choi, B.H., Contents of hazardous heavy metals (Cr, As, Cd, Pb and Hg) in dried marine products in Seoul. *Report of S.I.H.E.*, **43**, 141-149 (2007).
26. Ryu, K.Y., Shim, S.L., Hwang, I.M., Jung, M.S., Jun, S.N., Seo, H.Y., Park, J.S., Kim, H.Y., Om, A.S., Park, K.S., Kim, K.S., Arsenic speciation and risk assessment of Hijiki (*Hizikia fusiforme*) by HPLC-ICP-MS. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **41**, 1-6 (2009).
27. Lee, J.O., (2021, June 21). RESEAT monitoring report. Retrieved from <https://scienceon.kisti.re.kr/srch/selectPORSrchReport.do?cn=KAR2011052986>

28. Yang, S.H., Park, J.S., Cho, M.J., Choi, H., Risk analysis of inorganic arsenic in foods. *J. Food Hyg. Saf.*, **31**, 227-249 (2016).
29. An, J.M., Park, D.H., Hwang, H.R., Chang, S.Y., Kwon, M.J., Kim, I.S., Kim, I.R., Lee, H.M., Lim, H.J., Park, J.O., Lee, G.H., Risk analysis of arsenic in rice using by HPLC-ICP-MS. *Korean J. Environ. Agric.*, **37**, 291-301 (2018).
30. Kim, K.S., Om, A.S., Park, K.S., Kim, J.H., Seo, H.Y., Kim, I.H., Shim, S.L., Mun, J.H., Yu, G.Y., Shin, H.A., Kim, W., Jang, M.K., Lee, G.S., Lee, H.J., 2007. Development of analysis method on arsenic chemicals in seafood. Ministry of Food and Drug Safety, Osong, Korea, pp. 28-31.
31. Lee, Y.H., Jeong, M.H., 2008. Metal and man. Shinkwang, Seoul, Korea, pp. 25-46.
32. Lee, S.G., Kim, D.S., 2015. Fishery food processing technology. Kwangmoonkag, Paju, Korea, pp. 175-213.