

건포류의 수은, 납, 카드뮴 및 비소 함유량

황영옥★ · 김수언 · 류승희 · 함희진 · 박건용 · 박석기

서울특별시 보건환경연구원
(2009. 3. 10. 접수, 2009. 8. 3. 승인)

Contents of mercury, lead, cadmium, and arsenic in dried marine products

Hwang Young Ok★, Su Un Kim, Seung Hee Ryu, Hee Jin Ham,
Gun Yong Park and Seog Gee Park

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment,
Garak dong 600 Songpa-gu Seoul Korea

(Received March 10, 2009; Accepted August 3, 2009)

요 약: 식생활과 밀접한 관련이 있는 식품인 멸치, 새우, 북어 등 건포류 총 10종에 대한 중금속 오염 실태를 파악하여 식품 위생학적 안전성을 조사하고자 수은, 납, 카드뮴, 비소 등을 대상으로 그 함량을 분석하였다. 건포류 총 189건의 시료에 대하여 유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 및 수은분석기 등을 이용하여 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다(Mean±SD (range), mg/kg). 건포류 평균 중금속 함량은 수은 0.058 ± 0.069 (0.002~0.502) mg/kg, 납 0.178 ± 0.598 (ND~5.130) mg/kg, 카드뮴 0.306 ± 0.610 (ND~6.802) mg/kg, 비소 5.282 ± 6.158 (ND~71.760) mg/kg으로 납에서 기준초과로 검출된 두건을 제외하고는 자연함량수준으로 오염의가능성은 없다고 생각된다. 멸치 크기에 따른 중금속 함량은 납을 제외한 수은, 카드뮴, 비소에서 유의적 차이가 인정되었다($p < 0.05$). 새우와 명태의 형태에 따른 중금속 함량을 비교한 결과는 각 그룹간의 뚜렷한 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 오징어와 새우의 수입국산간 중금속 함량비교는 오징어의 경우 카드뮴과 비소에서만 유의적 차이가 인정되었고 새우는 수입국산간의 유의적 차이가 인정되지 않았다($p < 0.05$). 또한 우리나라 국민이 건포류를 통해 섭취하는 수은, 납, 카드뮴 등의 중금속 주간섭취량은 FAO/WHO에서 중금속 안전성 평가를 위해 정한 잠정주간섭취허용량인 PTWI의 1.17~11.52% 수준으로 안전한 것으로 판단된다.

Abstract: This survey was carried out to estimate the contents of heavy metals (Hg, Pb, Cd, and As) in 10 kinds of dried marine products (n=189) which are closely related to food resources. The contents of heavy metals were estimated by inductively coupled plasma spectrometer (ICP) and mercury analyzer. The values of heavy metals in dried marine products were as follows (Mean±SD (range), mg/kg). The average contents of heavy metals in the dried marine products were Hg 0.058 ± 0.069 (0.002~0.502) mg/kg, Pb 0.178 ± 0.598 (ND~5.130) mg/kg, Cd 0.306 ± 0.610 (ND~6.802) mg/kg, As 5.282 ± 6.158 (ND~71.760) mg/kg. The range of heavy metal contents in dried marine products are low level, except of lead contents (n=2). In the comparison

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3401-6293 Fax : +82-(0)2-3435-0389

E-mail : hyoung611@seoul.go.kr

of heavy metal content by anchovy size, it was shown that cadmium, mercury and arsenic were meaningfully different. The contents of heavy metals by the shape of shrimp and Alaska Pollack were shown that the result of each group was meaningless. In the comparison imported production with domestic production, in the case of common squid, cadmium and arsenic were meaningfully different. The weekly average intakes of Hg, Pb and Cd from dried marine products takes about 1.17~11.52% of PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intakes) that FAO/WHO Joint Food Additive and Contaminants Committee has set to evaluate their safeties.

Key words : Dried marine products, mercury, lead, cadmium, arsenic, PTWI

1. 서 론

식품위생상 문제가 되는 중금속 물질로는 Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, As 등의 원소를 들 수 있으며 비중이 4.0 이상의 무거운 금속을 일컫지만, 오염문제에서 언급되고 있는 금속에는 비소와 같은 양쪽성 금속도 있다. 생체 축적성이 강하고 만성중독을 일으키기 쉬운 것으로는 Hg, Cd 및 Pb 등이며, 발암성 원소로는 As, Cr, Be 및 Ni 등이 알려져 있다.

이러한 중금속 들은 그 양이 미량일지라도 자연계에 오염되면 생물체에 축적되고, 다시 식품으로 인체에 축적되어 건강상 위해를 일으킬 수 있는 물질이다. 특히 산업발달에 의한 육상의 오염물질이 연안해수로 집결되어, 생물의 먹이연쇄에 의해 단계적으로 이행하므로 수산물에 많이 농축된다. 또한 물, 토양, 대기로 부터 식품의 수확, 저장, 제조, 가공 및 조리, 포장 중에 오염되기도 한다.¹ 이런 과정을 거쳐 오염된 식품들을 섭취함으로써 인체는 오염물질에 노출되고 건강에 악영향을 가져오게 된다. 최근 건강증진에 대한 국민의 관심과 광우병, 참살이 문화의 확산 등 주변 여건에 의해 육류보다는 어류, 연체류 등 수산물 섭취량이 점진적으로 증가됨에 따라 이들 식품에 대한 안전성 확보가 대두되고 있다.

수산식품은 고단백질의 영양식품으로 우리나라 국민들이 선호하고 있으며, 식생활의 다변화로 간편 식품의 증가와 함께 수산 건조가공품도 혼합 조미료 및 가공식품의 원료로서 그 사용량이 매년 증가되고 있다.² 특히 건포류는 연중 섭취가 가능하며 학교급식에서 선호도가 높고 칼슘의 공급을 위해 사용횟수가 높은 것으로 보고되고 있다.³ 국내에서 유통되는 건포류는 대부분의 제품이 천일 건조에 의존하고 있기 때문에 건조, 가공 및 저장하는 과정 중에 중금속 오염에 노출될 가능성이 있다. 그러나 식품 중의 중금속 함유량은 자연적으로 함유한 경우와 산업화에 따른 인위

적 오염으로 구분할 수 있으며, 그 오염 여부를 확인하기 위해서는 자연함유량에 관한 자료가 확립되어야 할 것이다. 어류에 대한 중금속 모니터링 연구결과는 있으나, 건포류에 대해서는 국내에서 거의 연구결과가 보고된 바가 없으며 건조 과정으로 인하여 수분함량이 변화된 경우는 수분함량을 고려하여 적용한다는 기준이 적용되는 정도이다.

이에 본 조사에서는 중금속 원소 가운데 미량만으로도 인체에 유해한 영향을 미치고, 체내 축적성이 강하여 장기간에 걸쳐 체내에 축적되면 급만성 질환의 건강장해를 일으키기 때문에 중요시 되고 있는 Hg, Pb, Cd 및 As 등 4개 항목을 대상으로 시중에 유통되고 있는 건포류의 중금속 함량에 대한 조사와 그 실태를 파악하여 섭취량에 대한 안전성 평가에 대한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2008년 1월부터 2008년 12월까지 서울지역에서 유통중인 건포류 189건(꿀뚜기 10건, 노가리 9건, 멸치 44건, 뱀어포 8건, 북어 22건, 새우 29건, 오징어 16건, 쥐포 14건, 홍합 14건, 황태 23건)의 시료를 수집하였다. 수집한 건포류는 일정량을 취해 균질화한 후 분석재료로 사용하였다. 조사항목으로는 수은, 납, 카드뮴, 비소 등 4개 항목을 선정하였다.

2.2. 시약 및 표준품

분석에 사용된 시약은 유해중금속 분석용 특급시약으로서 납, 카드뮴, 비소 측정용 시약으로는 Hydrochloric acid(염산), Nitric acid(질산)(유해중금속 분석용)를 사용하였으며 실험에 사용되는 증류수는 18.2MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다. ICP Spectrometer 분석을 위한 표준액은 비소, 카드뮴, 납

Table 1. The conditions of ICP Spectrometer

Parameter	Condition
RF power	1,450 Watts
Plasma gas flow	15 mL/min
Nebulizer gas flow	0.82 L/min
Auxiliary gas flow	0.2 mL/min
Sample flow rate	1.50 mL/min

혼합 표준액 10 µg/mL (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA)를 0.5N 질산에 희석하여 사용하였고 수은 분석을 위한 표준물질은 MESS-3 (0.091±0.009, National Research Council Canada)를 사용하였다.

3.3. 기기조건 및 분석방법

1.5±0.2 g의 시료를 취하여 질산 6 mL에 12시간 동안 반응시킨 후 과산화수소 2 mL를 첨가하여 microwave (Ethos 1, Milestone, Italy)로 산분해 하였으며, 납, 카드뮴, 비소분석은 ICP Spectrometer (OPTIMA 5300 DV, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 측정하였으며 기기조건은 Table 1과 같다. 수은분석은 약 0.1 g의 시료를 취하여 Mercury analyzer (Model DMA 80, Milestone, Italy)를 사용하여 가열기화금아말감법으로 측정하였다.

3.4. 회수율과 표준인증물질 측정

각 중금속의 회수정도를 알아보기 위하여 중금속별로 각 3가지(멸치, 오징어, 새우) 시료에 중금속 표준액 일정농도를 가하여 시험용액에서 최종농도가 Hg은 0.1 mg/kg, Pb, Cd은 1 mg/kg, As는 10 mg/kg 되도록 시료 중의 각 금속의 함량을 분석할 때와 동일한 조건으로 3회 반복 측정 후 평균값을 취하여 회수율을 구하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다. 표준인증물질 분석은 수은의 경우 NRC (National Research Council Canada)에서 구입한 Mess-3를 사용하였으며 나머지 4

Table 2. Recovery rates of added heavy metals in dried anchovy, squid, and shrimp

Element	Sample	Recovery Rates(%)
Hg	anchovy	98.7
	squid	99.1
	shrimp	98.5
Pb	anchovy	85.2
	squid	86.5
	shrimp	83.1
Cd	anchovy	97.5
	squid	97.2
	shrimp	96.8
As	anchovy	101
	squid	97.3
	shrimp	95.9

종 금속의 경우는 IAEA (International Atomic Energy Agency)에서 구입한 IAEA 407과 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 구입한 1566 B를 이용하였으며 그 결과는 Table 3과 같다.

3.5. 통계처리

데이터는 SPSS (Statistical Package for Social Science, Version 10)를 이용하여 분석한 후, ANOVA (Analysis of variance)를 사용하여 평균값들 간의 유의성을 검정하였고($p < 0.05$) 모든 data는 평균±표준편차(최소값~최대값)로 표현하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 건포류의 중금속별 함량 비교

서울시내 유통 건포류 10종 189건에 대한 중금속 함량 분석결과는 Table 4와 같다.

본 연구에서 조사된 수은의 평균함량은 0.058 ± 0.069 ($0.002 \sim 0.502$) mg/kg로 윤 등의⁷ 0.039 ± 0.051 ($0.01 \sim 0.349$)

Table 3. The measurement of CRM

Element	Material	No.	Certified (mg/kg)	Measured (mg/kg)	Procedure
Hg	CRM NRC MESS-3	5	0.091 ± 0.009	0.087 ± 0.005	Mercury analyzer
Pb	CRM NIST 1566 b	5	0.308 ± 0.009	0.312 ± 0.007	ICP
	CRM IAEA-407	5	0.10~0.14	0.12 ± 0.05	
Cd	CRM NRC MESS-3	5	2.48 ± 0.08	2.51 ± 0.02	ICP
	CRM IAEA-407	5	0.185~0.193	0.187 ± 0.002	
As	CRM NRC MESS-3	5	7.65 ± 0.65	7.62 ± 0.08	ICP
	CRM IAEA-407	5	12.3~12.9	12.46 ± 0.157	

Table 4. Contents of heavy metals in dried marine products¹⁾

Products	No. of samples	Hg	Pb	Cd	As
Beka squid, boiled and dried	10	0.047±0.027 ²⁾ (0.016~0.117)	0.571±1.274 (0.000~4.070)	1.552±2.025 (0.000~6.802)	4.242±2.616 (0.141~7.850)
Alaska pollack young, dried	9	0.045±0.031 (0.020~0.094)	0.051±0.107 (0.000~0.301)	0.148±0.204 (0.000~0.489)	2.444±3.357 (0.247~10.950)
Anchovy, boiled and dried	44	0.023±0.016 (0.003~0.074)	0.192±0.775 (0.000~5.130)	0.156±0.185 (0.000~0.631)	4.222±4.772 (0.000~22.790)
Icefish, dried shrimp	8	0.044±0.069 (0.010~0.215)	0.069±0.121 (0.000~0.345)	0.091±0.128 (0.000~0.379)	0.713±0.490 (0.135~1.682)
Alaska pollack, Mature, dried	22	0.107±0.104 (0.029~0.502)	0.091±0.205 (0.000~0.871)	0.125±0.176 (0.000~0.518)	4.249±4.543 (0.486~22.830)
Shrimp, boiled and dried	29	0.027±0.018 (0.002~0.080)	0.159±0.315 (0.000~1.353)	0.480±0.460 (0.000~1.305)	16.319±18.029 (0.000~71.760)
Common squid	16	0.167±0.089 (0.014~0.369)	0.061±0.090 (0.000~0.306)	0.316±0.313 (0.000~0.932)	9.000±6.408 (1.320~22.270)
File fish, dried	14	0.026±0.013 (0.014~0.055)	0.095±0.174 (0.000~0.613)	0.117±0.204 (0.000~0.790)	2.194±4.513 (0.000~17.650)
Hard-shelled mussel, boiled and dried	14	0.033±0.037 (0.006~0.150)	0.292±0.316 (0.000~0.833)	0.516±0.344 (0.000~0.975)	5.801±2.173 (2.386~10.440)
Alaska pollack, Yellow, dried	23	0.092±0.062 (0.017~0.293)	0.239±0.920 (0.000~4.434)	0.123±0.145 (0.000~0.407)	5.282±6.158 (0.294~28.180)
Total	189	0.058±0.069 (0.002~0.502)	0.178±0.598 (0.000~5.130)	0.306±0.610 (0.000~6.802)	6.349±9.352 (0.000~71.760)

(Unit : mg/kg, dry weight)

¹⁾: Significantly different between the indicated groups($p<0.05$).²⁾: Mean±SD(All samples were analyzed three times and averaged).

Number in parenthesis are range

mg/kg보다 약간 높았으며, 건오징어 0.167±0.089 (0.014~0.369) mg/kg, 북어 0.107±0.104 (0.029~0.502) mg/kg, 황태 0.092±0.062 (0.017~0.293) mg/kg 순으로 높게 나타났다. 건포류의 수은함량을 생물기준으로 환산하면 평균함량은 0.016±0.017 (0.005~0.08) mg/kg로 나타났다. 명태의 경우 김 등⁴⁾은 0.027 (0.007~0.078) mg/kg, 성⁵⁾은 0.111±0.015 mg/kg 김⁶⁾등은 0.109 (0.011~0.241) mg/kg로 보고하였다. 단일검체로는 북어 0.502 mg/kg, 오징어 0.369 mg/kg, 황태 0.293 mg/kg 순으로 높게 분석되었고 수은 함량은 황태와 북어, 오징어, 그리고 나머지 검체를 각각 하나의 집단으로 보았을 때 집단 간 유의적 수준의 차이를 보였다($p<0.05$). D'Itri, FM⁸⁾는 오염되지 않은 어류에 있어서 수은의 background value는 0.2 mg/kg 이하라고 보고하였으며, WHO Regional office for Europe 보고서⁹⁾에서는 오염 지역의 수은 함량이 0.2~0.5 mg/kg으로 나타났다고 보고하였다. 본 실험에서 건포류의 수은 함량은 건조 상태는 물론 우리나라 해산어패류의 중금속 잔류허용

기준인 생물로 기준할 때 총수은 잔류허용기준인 0.5 mg/kg 보다 낮은 함량분포를 보였다. 본 실험에서 분석된 각 검체별 수은 함량은 외국의 규제치와 비교해 보더라도, 스웨덴이 0.2 mg/kg, 캐나다가 0.4 mg/kg, 호주의 경우 어류 1.0 mg/kg, 덴마크에서는 민물어류 1.0 mg/kg, 프랑스에서는 어패류 0.5~0.7 mg/kg, 독일은 어류가식부에서 1.0 mg/kg, 일본에서는 메틸수은으로 0.3 mg/kg으로 설정하고 있어 그 함량이 낮다고 할 수 있다.¹⁰⁾

납의 평균함량은 0.178±0.598(ND~5.130) mg/kg로 나타났으며 꼴뚜기 0.571±1.274(ND~4.070) mg/kg으로 가장 높게 나타났고, 노가리에서 0.051±0.107 (0.000~0.301) mg/kg으로 가장 낮게 조사되어 건포류 납 평균함량이 0.211±0.347(ND~1.819) mg/kg 이며, 건꼴뚜기 0.025±0.050(ND~0.114) mg/kg가 가장 낮게 함유되었다고 보고한 윤 등⁷⁾과는 차이를 보였다. 분석 결과를 생물로 환산하면 평균함량은 0.051±0.170 (ND~1.528) mg/kg인데 이 결과는 2003년에 발표한

우리나라 어패류의 평균 납 함량 0.05 mg/kg¹¹ 김 등⁴의 0.023(0.000~0.323) mg/kg, 어류의 근육부분에서 평균 0.04 mg/kg을 보인 Henry 등¹²의 연구결과와 유사하였고 She 등¹³이 보고한 0.29(불검출~1.97) mg/kg, Sung 등⁵의 0.308(0.108~0.463) mg/kg보다 낮은 수치를 나타내었는데 꼴뚜기와 노가리에서만 유의적 수준의 차이를 보였다($p<0.05$). 납에 대한 외국의 규제치를 보면, 호주의 경우 종류에 따라 1.5~5.5 mg/kg, 캐나다의 어류 단백질 0.5 mg/kg, 해산, 민물, 어패류가 각각 10 mg/kg, 덴마크는 어류 0.3 mg/kg, 네덜란드는 어류 0.5 mg/kg 등이며, 우리나라의 경우 수산물 2.0 mg/kg이었다가 2008년에 어류 0.5 mg/kg, 연체류, 패류 2.0 mg/kg으로 기준이 강화되었다.¹⁵ 기준과 비교하였을 때 생물기준으로 멸치 1.232 mg/kg, 명태 1.523 mg/kg으로 기준초과가 2건이었는데 명태는 러시아에서 수입된 경우였다.

카드뮴의 평균함량은 0.306 ± 0.610 (ND~6.802) mg/kg로 나타났으며 꼴뚜기 1.552 ± 2.025 (ND~6.802) mg/kg, 홍합 0.516 ± 0.344 (ND~0.975) mg/kg, 새우 0.480 ± 0.460 (ND~1.305) mg/kg 순으로 높게 조사되어 건포류 카드뮴 평균함량이 0.302 ± 0.408 (ND~1.791) mg/kg이며, 건꼴뚜기 1.266 ± 0.387 (0.859~1.791) mg/kg로 가장 높았다고 보고한 윤 등⁷과 비슷하였다. 건포류의 카드뮴함량 분석결과를 생물로 환산하면 평균함량은 0.090 ± 0.159 (ND~1.464) mg/kg로 이 등¹¹의 0.03 mg/kg, 김 등⁴의 0.017(0.000~0.108) mg/kg, 김 등⁶이 보고한 0.01~0.06 mg/kg 보다 높았으며, 성 등⁵의 0.056(0.009~0.092) mg/kg, 하 등¹⁴의 0.07 mg/kg 연구결과와 유사하였다. 우리나라는 카드뮴에 대한 기준이 패류에서만 2.0 mg/kg으로 규제되다가 2008년 7월 이후부터 연체류에서도 2.0 mg/kg으로 기준이 강화되었다¹⁵. 건꼴뚜기에서 평균 1.552 ± 2.025 (ND~6.802) mg/kg로 높게 분석되었으나 생물기준으로 환산하였을 때 기준이 하이며 일본 비오염지역의 경우 패류 중의 카드뮴 함량이 최고 1.8 mg/kg까지 보고된 바 있으며 해산식품은 0.05~3.66 mg/kg, 패류의 내장 중에는 30~50 mg/kg이 함유된 경우도 있다고 보고하였다¹⁶. 따라서 국내산 어류의 카드뮴 함량은 우려할 만한 수준은 아닌 것으로 생각된다. 일반 환경중의 카드뮴 농도는 상당히 낮지만, 수산물인 패류, 해조류 등에 높은 것으로 알려져 있으며 특히 패류에 상대적으로 많은 양이 들어 있다. 패류는 체표면을 통한 흡착 및 흡수, 프랑크톤의 먹이 흡수 등에 의해서 중금속이 흡수되며 체내에 특이적으로 카드뮴을 농축하는 특징이 있다고 알

려져 있으며¹⁷, 이 함량은 전반적으로 외국의 모니터링 자료¹⁸와 비교 시 거의 비슷한 수준임을 알 수 있다. 따라서 패류의 카드뮴 함량은 다른 식품군보다 높지만 이는 오염이 아닌 자연적인 함량인 것으로 판단된다.

비소의 평균함량은 5.282 ± 6.158 (ND~71.760) mg/kg로 조사되어 윤 등⁷의 결과와 비슷하였으며 유의적 수준의 차이는 방어포 0.713 ± 0.490 (0.135~1.682), 새우 16.319 ± 18.029 (ND~71.760)으로 크게 구분되었다($p<0.05$). 건포류의 비소함량 분석결과를 생물로 환산하면 평균함량은 1.420 ± 1.778 (ND~30.019) mg/kg으로 김 등⁴의 2.523 (0.140~65.543) mg/kg, 리 등¹¹의 2.12 (ND~14.06) mg/kg와 유사하였다. 김 등¹⁹은 갑각류의 평균 비소함량을 약 7 mg/kg, 김 등²⁰은 건조된 갑각류 중 평균 비소함량 27 mg/kg을 수분함량(63.9%)으로 보정한 값이 9.7 mg/kg, 또한 꼴뚜기에서 6.28 mg/kg, 오징어에서 12.23 mg/kg으로 보고하였는데 이는 본 실험과 비슷한 결과였다. 성⁵ 등은 비소함량이 어종별로 또 어종 내에서도 개체별로 분석 함량의 차이가 심하다고 보고하였다. 비소의 규제치는 우리나라는 아직 설정이 되지 않았으며, 뉴질랜드와 캐나다의 가이드라인 수준(1.0~3.5 mg/kg)을 적용하면 대부분의 검체가 기준에 못 미치는 수준이나, 새우 15건, 멸치 6건, 오징어 3건, 명태 3건, 쥐포 1건이 기준을 초과하였는데 멸치와 오징어는 국산이고, 새우는 전부 중국, 명태는 러시아, 쥐포는 베트남에서 수입된 경우였다. 외국의 모니터링 자료²¹ 의하면 명태의 경우 1.2~4 mg/kg, 멸치 2.73~30.7 mg/kg, 꼴뚜기 0.24~17 mg/kg, 새우의 1.27~41 mg/kg, 홍합 0.57~89.2 mg/kg까지 측정되었는데 이 자료는 각 국가별 연도별 기기별에 따른 차이를 보여주고 있다. 특히 수산물에는 비소함량이 높은 것으로 알려져 있으나 수산물에 함유되어 있는 비소는 거의 유기형으로 생물 내 섭취되어 95% 이상이 그 생물에 필요한 무독한 화합물 형태로 변화하기 때문에 인체에 큰 해가 없는 것으로 알려져 있다.²⁶ FAO/WHO에서는 식품을 통한 비소 섭취량에 대한 안전성 평가는 독성이 강한 무기비소에 대해서만 체중 kg당 15 μ g으로 정해져 있다.²²

3.2. 멸치 크기별 중금속 함량 비교

중금속의 축적 정도를 알아보기 위해 한 어종에서 크기에 따라 분류가 다른 멸치에 대해 조사를 하였다. 멸치는 색깔과 크기와 생산시기에 따라 불리는 이름이 다르다. 이에 따른 본 실험에서는 크기별 중금속

Table 5. Contents of heavy metals in dried and boiled Anchovies¹⁾

(Unit : mg/kg, dry weight)

Products	No. of samples	Hg	Pb	Cd	As
Anchovies (large)	11	0.041±0.018 ²⁾ (0.016~0.074)	0.540±1.527 (0.000~5.130)	0.229±0.212 (0.000~0.538)	7.951±6.814 (0.000~22.790)
Anchovies (midium)	12	0.022±0.014 (0.003~0.049)	0.124±0.186 (0.000~0.459)	0.215±0.223 (0.000~0.631)	4.996±4.404 (0.602~14.550)
Anchovies (small)	21	0.014±0.006 (0.004~0.027)	0.048±0.122 (0.000~0.502)	0.084±0.116 (0.000~0.332)	1.827±1.026 (0.000~5.137)
Total	44	0.023±0.016 (0.003~0.074)	0.192±0.775 (0.000~5.130)	0.156±0.185 (0.000~0.631)	4.222±4.772 (0.000~22.790)

¹⁾: Significantly different between the indicated groups (p<0.05).²⁾: Mean±SD(All samples were analyzed three times and averaged).

Number in parenthesis are range

Table 6. Contents of heavy metals in Shrimps¹⁾

(Unit : mg/kg, dry weight)

products	No. of samples	Hg	Pb	Cd	As
Shrimp, without head	14	0.020±0.011 ²⁾ (0.002~0.049)	0.207±0.397 (0.000~1.353)	0.589±0.480 (0.000~1.279)	11.108±11.615 (0.000~42.040)
Shrimp	15	0.034±0.018 (0.006~0.080)	0.114±0.215 (0.000~0.795)	0.378±0.430 (0.000~1.305)	21.183±21.733 (0.000~71.760)
Total	29	0.027±0.018 (0.002~0.080)	0.159±0.315 (0.000~1.353)	0.480±0.460 (0.000~1.305)	16.319±18.029 (0.000~71.760)

¹⁾: Significantly different between the indicated groups(p<0.05).²⁾: Mean±SD(All samples were analyzed three times and averaged).

Number in parenthesis are range

함량을 알아보기 위하여 편의상 대 중 소 세 그룹으로 분류하였다. 소그룹에는 세멸, 자멸이라 불리는 1~3 cm, 중 그룹에는 소멸, 중멸이라 불리는 4~7 cm, 대그룹에는 대멸이라 불리는 7cm 이상이 포함되며 그 분석결과는 Table 5와 같다. 멸치 크기별로 측정된 모든 중금속함량은 양의 상관관계를 보였다. 꿈치의 경우 비소함량은 성장한 어류일수록 감소하는 경향을 보였다는 결과가 있으며²³⁾ 성 등⁵⁾은 어종의 성숙도에 따른 중금속 함량은 조기의 경우 수은 함량이 성어에서 0.055±0.015 mg/kg으로 치어의 0.030±0.009 mg/kg에 비해 연령에 따라 양의 상관관계를 나타내고 납 함량은 연령이 많아질수록 감소하는 역상관관계를 보인다고 보고하였다. 납을 제외한 수은, 카드뮴, 비소는 멸치 그룹 간 측정값에 유의적 차이가 있는 것으로 나타났다(p<0.05).

3.3. 새우와 명태의 형태에 따른 중금속 함량 비교

새우는 두절새우와 통새우로 판매되고 있는데 이

차이에 따른 중금속 함량을 알아보기 위한 분석 결과는 Table 6과 같다. 결과에서 보듯이 중금속 별로 약간의 차이는 있으나 각 그룹간의 유의적 차이는 없는 것으로 나타났다(p<0.05). 실험의 정확성을 위해서 두 절새우와 통새우를 비교하기 보다는 통새우의 머리와 몸통 부분을 따로 실험 할 필요성이 있다고 생각된다. 우리나라는 명태를 가지고 가공방법과 크기에 따라 황태, 북어, 노가리 등으로 나누고 있는데 이에 따른 중금속 함량 분석결과는 Table 7과 같다. 황태의 경우 자연 상태에서 오랜 기간 해동과 동결을 반복하여 가공하므로 환경오염의 영향을 많이 받지 않을까 생각하였는데 분석결과는 북어와 큰 차이를 보이지 않았으며, 크기에 따른 노가리와의 유의적 차이가 인정되지 않았다(p<0.05).

3.4. 오징어와 새우의 수입국산 간 중금속 함량 비교

조사된 건포류 중 수입물량이 가장 많았던 새우와 오징어의 수입, 국산 간 중금속 축적정도를 분석하여

Table 7. Contents of heavy metals in Alaska pollack¹⁾

(Unit : mg/kg, dry weight)

Products	No. of samples	Hg	Pb	Cd	As
Alaska pollack, yellow dried	23	0.092±0.062 ²⁾ (0.017~0.293)	0.239±0.920 (0.000~4.434)	0.123±0.145 (0.000~0.407)	5.282±6.158 (0.294~28.180)
Alaska pollack, mature dried	22	0.107±0.104 (0.029~0.502)	0.091±0.205 (0.000~0.871)	0.125±0.176 (0.000~0.518)	4.249±4.543 (0.486~22.830)
Alaska pollack, young dried	9	0.045±0.031 (0.020~0.094)	0.051±0.107 (0.000~0.301)	0.148±0.204 (0.000~0.489)	2.444±3.357 (0.247~10.950)
Total	54	0.090±0.080 (0.017~0.502)	0.147±0.613 (0.000~4.434)	0.128±0.165 (0.000~0.518)	4.388±5.159 (0.247~28.180)

¹⁾: Significantly different between the indicated groups ($p<0.05$).²⁾: Mean±SD(All samples were analyzed three times and averaged).

Number in parenthesis are range

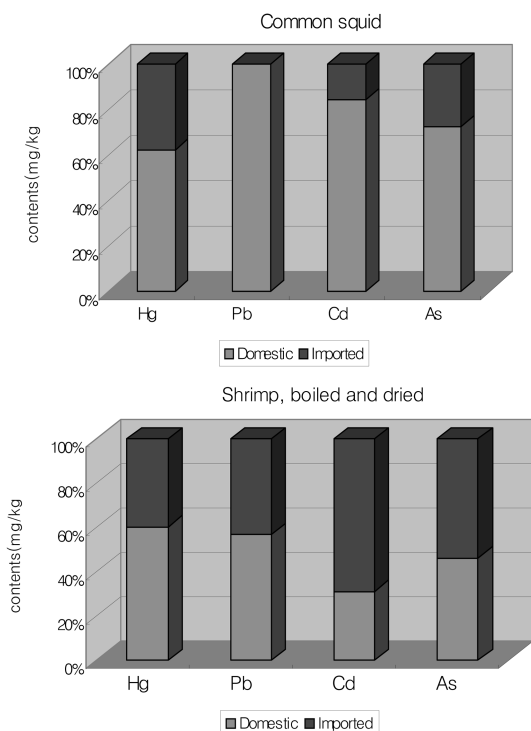


Fig. 1. Comparison of contents of heavy metals between domestic products and those of the imported.

Fig. 1에 나타내었다. 오징어에서 국내산은 수은, 납, 카드뮴, 비소의 평균함량이 각각 0.190 ± 0.090 ($0.053\sim0.369$) mg/kg, 0.089 ± 0.096 (ND~0.306) mg/kg, 0.423 ± 0.311 (ND~0.932) mg/kg, 11.175 ± 6.294 (3.132~22.270) mg/kg이었으며, 수입산은 0.116 ± 0.069 (0.014~0.184) mg/kg, ND, 0.079 ± 0.155 (ND~0.357) mg/kg, 4.213 ± 3.649 (1.320~9.786) mg/kg로서 카드뮴과 비소

함량에서만 국내산과 수입산과의 유의적 차이가 인정되었다($p<0.05$). 새우에서 국내산의 수은, 납, 카드뮴, 비소의 평균함량은 각각 0.037 ± 0.018 (0.016~0.066) mg/kg, 0.193 ± 0.511 (ND~1.353) mg/kg, 0.250 ± 0.264 (ND~0.634) mg/kg, 14.535 ± 11.601 (ND~30.050) mg/kg, 수입산은 0.024 ± 0.017 (0.002~0.080) mg/kg, 0.148 ± 0.239 (ND~0.795) mg/kg, 0.553 ± 0.489 (ND~1.305) mg/kg, 16.887 ± 19.838 (ND~71.760) mg/kg로서 국내산과 수입산과의 뚜렷한 유의적 차이는 인정되지 않았다($p<0.05$).

3.5. 안전성 평가

어패류 섭취를 통해 인체에 흡수되는 중금속에서 유발되는 건강피해를 예측하기 위해서 해당성분의 실제적인 식이섭취량이 독성학적으로 FAO/WHO에서 설정한 인체허용 잠정주간섭취허용기준(PTWI : Provisional Tolerable Weekly Intake)²²에 미달하는지 또는 초과하는지, 즉 독성기준치에 대한 노출량 비율인 위해지수(risk index)를 계산하여 평가하였다(Table 8).

본 연구에서 수행한 건포류를 생물기준으로 환산한 중금속 함량과 보건복지부의 2007년 국민건강영양조사결과²⁴ 1일 식품섭취량 자료로부터 중금속의 섭취량을 산출하여, 이 값을 PTWI와 비교하여 어패류 중금속에 대한 안전성을 평가하였다.

납에 대한 PTWI는 $25 \mu\text{gPb/kg body weight/week}$ 이다. 2007년 국민건강영양조사결과에 의하면 우리나라 국민 1일 어패류 평균 섭취량은 52.0 g이며 한국인 만1세이상 남자 평균체중은 63.4 kg, 여자 평균체중은 40.6 kg으로 이를 적용하여 일일 납 섭취량을 산출하고 PTWI와 비교하였다. 그 결과 1일 납 섭취량은

Table 8. Comparison of total weekly intakes of heavy metals from marine products with PTWI established by FAO/WHO

Metals (PTWI $\mu\text{g/kg b.w/wk}$)	Daily intake ($\mu\text{g/day/capita}$)	Total weekly intake ($\mu\text{g/k b.w}$)	Risk index (% of PTWI) ¹⁾
Total Hg(5)	0.83	mail 0.09 femail 0.14	mail 1.84 femail 2.86
Pb(25)	2.65	mail 0.29 femail 0.46	mail 1.17 femail 1.82
Cd(7)	4.68	mail 0.52 femail 0.81	mail 7.38 femail 11.52

¹⁾: Risk index in % = (Total weekly intake/PTWI)×100.

2.65 μg 이며, 주간 납 섭취량은 남자가 0.29 $\mu\text{gPb/kg b.w./week}$, 여자가 0.46 $\mu\text{gPb/kg b.w./week}$ 로서 PTWI 25 $\mu\text{gPb/kg b.w./week}$ 와 비교하여 남자는 1.17%, 여자는 1.82%에 해당되는 상당히 낮은 수치를 보였다.

카드뮴에 대한 PTWI는 7 $\mu\text{gCd/kg body weight/week}$ 로 2007년 국민건강영양조사결과와 만1세 이상 한국인 남자, 여자 평균체중을 적용하여 일일 카드뮴 섭취량을 산출하고 PTWI와 비교하였다. 1일 카드뮴 섭취량은 4.68 μg 이며, 주간 카드뮴 섭취량은 남자가 0.52 $\mu\text{gCd/kg b.w./week}$, 여자가 0.81 $\mu\text{gCd/kg b.w./week}$ 로서 PTWI 7 $\mu\text{gPb/kg b.w./week}$ 와 비교하여 남자는 7.38%, 여자는 11.52%에 해당되는 수준임을 알 수 있다.

수은의 경우는 PTWI (5 $\mu\text{gHg/kg body weight/week}$)와 비교하여 보면 우리나라 국민의 1일 수은 섭취량은 0.83 μg , 주간섭취량은 남자가 0.09 $\mu\text{gHg/kg b.w./week}$, 여자가 0.14 $\mu\text{gHg/kg b.w./week}$ 로 남자는 1.84%, 여자는 2.86%에 해당되는 상당히 낮은 수준으로서 안전한 수준으로 판단되며, 과잉섭취로 인한 위해성은 거의 없는 것으로 생각된다. 일본에서 오염이 심하였던 1960년대에는 곡류가 주종을 이루었으나 오염이 줄어든 1975년에는 어패류가 주종을 이루었다. 서방 국가에서 수은의 섭취량이 1~2 $\mu\text{g/kg b.w./week}$ 수준에 이르고 있는데도 불구하고 어패류에 관심을 가지는 이유는 여기에 있다.

현재로서 우리나라는 식품별 유기비소, 무기비소 함량에 대한 자료가 부족하여 무기비소 섭취량에 대한 안전성 평가를 할 수 없으나 어패류 중 총 비소 함량을 외국 모니터링 자료²¹⁾와 비교할 때 그 수치가 비슷하므로 우리나라 어패류 섭취를 통한 비소의 섭취량으로 인해 사람에게 위해를 줄 정도는 아닌 것으로 판단된다.

이상과 같은 분석결과는 어류에서 납 8.4%, 카드뮴

1.4%, 수은 12.0%, 패류에서 납 2.8%, 카드뮴 12.9%, 수은 0.8%로 보고한 식품의약품안전청의 결과²⁵⁾와 납 0.9%, 카드뮴 0.9%, 수은 1.6%로 보고한 김 등⁴⁾과 차이가 있었는데 본 실험결과는 어류와 패류를 분리하지 않고 분석한 결과이므로 정확한 비교라고는 볼 수 없다.

Lee 등²⁷⁾에 의하면 식품을 통한 미량금속 평균 섭취량은 납 21.2, 카드뮴 3.20, 수은 0.41 $\mu\text{g/Kg body weight/week}$ 이라고 보고하여 어패류를 통한 미량금속 섭취량은 전체 식품의 납 1.45%, 카드뮴 17.06%, 수은 23.41% 수준으로 추정된다. 그리고 우리 국민에 의한 납, 카드뮴, 수은의 식이 섭취량은 미국, 일본 및 유럽국가 등 다른 외국의 여러 국가들과 비교해 볼 때 중위권에 속하는 것으로 나타났다고 보고하여 식품을 통한 유해 미량금속 섭취량은 아직 안전한 수준으로 생각된다.

4. 결 론

서울시내에서 유통되는 건포류 총 10종 189건에 대하여 생체내 강한 축적 경향으로 위생상 중요시 되고 있는 수은, 납, 카드뮴, 비소 등을 대상으로 중금속함유량에 대한 분석을 실시한 결과 납을 제외하고는 모두 기준 함량보다 낮았다. 기준 초과된 납의 평균은 0.178 ± 0.598 (ND~5.130) mg/kg 로, 기준초과로 검출된 건포류는 멸치 1.232 mg/kg , 명태 1.523 mg/kg 으로 명태는 러시아에서 수입된 경우였다. 멸치크기별 중금속 함량비교는 모두 양의 상관관계를 보였으며 새우와 명태의 형태에 따른 중금속 함량을 비교한 결과는 측정된 중금속 모두 형태에 따른 유의적 차이는 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 오징어와 새우의 수입국산 간 중금속 함량비교는 오징어의 경우 카드뮴과 비소에 서만 유의적 차이가 인정되었고 새우는 국내산과 수입

산과의 차이가 인정되지 않았다($p < 0.05$). 또한 우리나라 국민이 건포류를 통해 섭취하는 수은, 납, 카드뮴 등의 중금속 주간섭취량은 FAO/WHO에서 중금속 안전성 평가를 위해 정한 잠정주간섭취허용량인 PTWI의 1.17~11.52% 수준으로 안전한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. T. Tanaka, Y. Aoki, K. Tamase, F. Umoto, H. Ohbayashi and M. Sasaki, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **33**, 359-364(1992).
2. H. O. Cho, M. W. Byun, J. H. Kwon, J. S. Yang and J. W. Lee, *Kor. J. Food Hygiene*, **1**(1), 39-46(1986).
3. 김애경, 단국대학교 (2007).
4. 김희연, 김진철, 김서영, 이진하, 장영미, 이명숙, 박종석, 이광호, *Korean J. Food Sci. Technol*, **39**(4), 353-359(2007).
5. 성덕화, 이용옥, *Korean J. Food Hygiene*, **8**(4), 231-240 (1993).
6. 김미혜, 김정수, 소유섭, 정소영, 이종옥, *Korean J. Food Sci. Technol*, **35**(4), 561-567(2003).
7. 윤용태, 김동규, 한은정, 한기영, 최병현, *Report of S. I. H. E*, **43**, 141-149(2007).
8. F. M. D'Itri, 'The Environmental Mercury problem', 124-131, CRC Press, USA, 1971.
9. M. Nawaz, C. Manzl, and G. Krumschnabel, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **75**, 652-661(2005).
10. O. K. Hwang and S. G. Park, *Anal. Sci. Tech.*, **19**(4), 342-351(2006).
11. J. O. Lee, M. H. Kim, Y. S. Sho, S. J. Hu, S. K. Park, S. Y. Jung, C. K. Kang, E. J. and Kim, K. S. Lee, *Annu. Rep. KFDA*, **7**, 98-103(2003).
12. F. Henry, R. Amara, L. Courcot, D. Lacoutur and M.-L. Bertho, *Environ. Int*, **30**, 675-683(2003).
13. Y. S. Sho, J. Kim, S. Y. Chung, M. Kim and M. K. Hong, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*, **29**, 549-554(2000).
14. 하강자, 송주영, 하대식, 한국식품위생안전성학회지, **19**(3), 132-139(2004).
15. KFDA (Korea Food and Drug Administration), 'Food Code', p. 2-1-8. 2008.
16. K. Ikebe, T. Nishimune and R. Tanaka, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **32**, 336-350(1991).
17. D. J. H. Phillips, *Environ. Pollut*, **13**, 281-317(1977).
18. 일본식품위생협회, 식품위생연구, **30**(7), 78-94(1980).
19. M. H. Kim, Y. D. Lee, H. J. Park, E. J. Kim and J. O. Lee, *Kor. J. Food Sec. Technol*, **36**(30), 375-378(2004).
20. A. J. Kim, S. Y. Kim, W. C. Lee and M. J. Park, *J. Food Hyg. Safety*, **13**, 201-205(1998).
21. C. Uneyama, M. Toda, M. Yauamoto and K. Morikawa, *Food Addit. Contam.*, **24**(5), 447-534(2007).
22. FAO, 'Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)' ILSI, Geneva, 1994.
23. J. Y. Jun, X. M. Xu and I. H. Jeong, *J. Korean Fish. Soc*, **40**(6), 362-366(2007).
24. MOHW (Korea Ministry of Health & Welfare), 'The fourth Korea National Health and Nutrition Examination Survey', Korea, 2007.
25. 식품의약품안전청, '식품과 중금속; 식품중 중금속은 과연 안전한가?' 한국, 1999.
26. M. M. Storell and G. O. Marcotrigiano, *Food Addit. Contam.*, **17**, 763-768(2000).
27. S. R. Lee and M. G. Lee, *J. Food Hyg Safety*, **16**, 324-332(2001).