pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 34, No. 6, pp. 562~570 (2019)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2019.34.6.562

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

건조수산물의 중금속 및 셀레늄 함량

권혜정* · 김기철 · 김경아 · 김영수 · 강석호 · 곽신혜 · 강경자 · 이필석 · 조욱현 · 모아라 · 박용배
경기도보건환경연구원 안산농수산물검사소

A Study on Heavy Metal and Selenium Levels in Dried Seafoods

Hye-Jung Kwon*, Ki-Cheol Kim, Kyung-A Kim, Young-Su Kim, Suk-Ho Kang, Shin-Hye Kwak, Kyung-Ja Kang, Pil-Suk Lee, Wook-Hyun Cho, Ara Moh, Yong-Bae Park
Ansan Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi-do Province Institute of Health and Environment, Ansan, Korea

(Received September 19, 2019/Revised October 5, 2019/Accepted November 6, 2019)

ABSTRACT - The heavy metal concentrations in dried seafoods commonly consumed in Gyeonggi-do were analyzed. Concentrations of lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and selenium (Se) were measured in 95 samples with an inductively-coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) and an Hg analyzer. The average concentration [mean±SD(minimum-maximum) mg/kg] of heavy metals were as follows: Pb 0.062±0.071(0.002-0.428), Cd 0.083±0.100(0.004-0.540), Hg 0.012±0.012(N.D-0.054) and Se 0.839±0.371(0.362-2.124). All the levels were below the recommended standards of the MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). In the comparison of heavy metal content by anchovy size, it was shown that mercury was significantly higher in large anchovy (P<0.05). Selenium levels were found to differ significantly in small anchovy and large anchovy (P<0.05). Pb, Cd and Hg were significantly higher in Tiger prawn among shrimp (P<0.05). The heavy metal and selenium levels of anchovy and shad were highest in the intestine. However, the heavy metal and selenium levels of shrimp were highest in the head. In addition, weekly (monthly) intake of mercury and cadmium from dried seafoods was found to be 0.712% and 2.978% of PTW(M)I (Provisional Tolerable Weekly(Monthly) Intake) respectively. Therefore, it was found that dried seafoods were safe for consumption.

Key words : Dried seafoods, Heavy metals, Selenium, PTWI

중금속은 지각운동, 지반의 침식작용, 화산활동 등에 의해 공기, 물, 토양 및 식품 등에 포함되어 자연 환경 중에 일정 농도로 존재하여 인간에게 쉽게 노출되고 있다[1]. 또한 급속한 산업 발달로 인해 환경이 오염됨에 따라 식품의 오염도 증가되고 있다. 중금속은 자연발생적 또는 인간 활동에 의한 오염물질의 유입으로 해수에 존재하고 있으며, 연안 해역에 유입된 중금속류는 1차적으로 플랑크톤에 오염되어 생태계의 먹이 사슬을 통하여 수중 생물에 점차 축적하게 된다[2-4]. 식품을 통해 인체로 유입되는 여러 가지 중금속 등의 오염물질은 직접적인 독성이 강할 뿐만 아니라 만성적으로 내분비계를 교란시키는 작용을 하는 것으로 밝혀지면서 식품 중의 중금속 농도와 섭취량, 생리적인 작용, 허용량에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[5].

*Correspondence to: Hye-Jung Kwon, Ansan Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi-do Province Institute of Health and Environment, Ansan 15507, Korea
Tel: 82-31-290-6671, Fax: 82-31-438-5871
E-mail: hyejungs@gg.go.kr

납(Pb)은 신경, 평활근 장애와 적혈구 중의 헤모글로빈을 감소시켜 빈혈을 유발하는 금속으로 알려져 있으며, 급성 중독 증상은 헤모글로빈으로 인한 빈혈, 산통, 뇌손상 마비, 신경장애 등이 있고, 만성 장애 증상은 창백한 피부, 두통, 식욕 감퇴 등을 일으킨다[6]. 카드뮴(Cd)은 잘 알려져 있는 이타이이타이병의 원인 물질로 주로 신장 독성을 일으키고, 초기 증상은 뇨로 단백질이 배설되고 골조직에서의 경우 칼슘과 인 대사의 불균형을 초래하여 주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증 등을 유발하며, 비장의 기능 장애, 고혈압, 간장 손실, 폐 손상, 기형 발생, 뼈 손상 등을 일으킨다[7]. 수은(Hg)은 과거 일본에서 발생한 수은 중독증(Minamata disease)으로 유해성이 잘 알려져 있으며, 장기간 노출될 경우 영구적으로 뇌, 소뇌, 척수 등의 중추신경계에 축적되어 신경세포 장애를 일으키며, 신장 손상과 임신에 나쁜 영향을 줄 수 있다[8]. 셀레늄(Se)은 사람을 포함한 동물에 있어 필수적인 미량원소이며 여러 가지 세포기능에서 중요한 역할을 한다. 가장 잘 알려진 역할은 세포에서 환원작용을 통해 항산화 및 항

독성 효과를 나타내는 것이다[9]. 하지만 장기간 다량 섭취할 경우 간장 장애, 신장장애 등 역효과를 나타내므로 적정량 섭취가 중요하다 할 수 있다. 그리하여 WHO (World Health Organization)에서는 성인기준으로 하루 권장 섭취량을 50-200 μg/person/day로 규정하고 있다[10].

2016년 유엔식량농업기구(FAO, The Food and Agriculture Organization of the World Health Organization) 자료에 따르면 우리나라 연간 수산물 섭취량은 58.4 kg으로 전세계 평균인 20.2 kg보다 약 3배 가까이 되는 양을 섭취하고 있으며, 우리나라, 노르웨이, 일본 순으로 수산물을 많이 섭취하고 있다[11]. 또한 국민소득수준의 향상에 따라 건강증진에 대한 국민의 관심이 급속도로 높아지고 있어 육류보다는 수산물을 통한 단백질 섭취가 늘어나고 있는 추세이다[12]. 따라서 우리나라는 수산물 섭취를 통한 유해물질의 인체 노출 평가와 위해평가가 중요하다. 건조수산물은 육수용 및 반찬용 등으로 꾸준히 소비되고 있으며, 국내에서는 Hwang 등[13]의 건포류의 수은, 납, 카드뮴 및 비소 함유량에 대한 연구 등이 있으나, 건조수산물의 중금속 함량에 대한 연구결과가 많지 않은 실정이다. 또한 기준규격이 설정된 유해 중금속 위주로 연구가 이루어져 있고, 셀레늄 함량 분석은 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 경기도내에서 유통되는 건조수산물을 대상으로 현재 수산물에 공통적으로 기준과 규격이 설정되어 있는 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd) 뿐만 아니라, 필수 미량 원소인 셀레늄(Se) 함량을 분석하고 이를 바탕으로 위해도 평가를 실시하여 건조수산물의 식품 안전성 확보를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

Materials and Methods

시료

시료는 식품공전 제7. 검체의 채취 및 취급방법[14]에 따라 수거하였으며, 2018년 3월부터 11월까지 경기도 대형유통판매점 및 수산시장 등지에서 유통되는 건조수산물 95건을 대상으로 분석하였다. 이 중 멸치가 37건, 새우(보리새우, 홍새우, 두절꽃새우)가 23건, 밴댕이 11건, 황태 9건, 오징어 9건, 홍합 6건을 시료로 하였다.

표준품 및 시약

분석에 사용된 표준원액은 납, 카드뮴, 셀레늄(Multi-Element standard solution, PerkinElmer, Inc. Waltham, MA, USA), 수은(Mercury, PerkinElmer, Inc. Waltham, MA, USA)을 사용하였다. 분해용 시약으로는 질산(동우화인켐, Iksan, Korea)과 과산화수소(Junsei. Tokyo, Japan)를 사용하였고, 증류수는 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다.

시료의 전처리(납, 카드뮴, 셀레늄)

식품공전 제8. 일반시험법 9.1.2.에 등재된 마이크로웨이브법[14]에 따라 시료 약 1 g 미만을 취하여 질산 7 mL와 과산화수소 1 mL를 넣고 분해하여 시험용액으로 하였다.

건조수산물 중 중금속 및 셀레늄 함량을 측정하기 위해 식품공전 제8. 일반시험법 9. 식품 중 유해물질 9.1 중금속 9.1.1 시험시료 9.1.1.2 수산물[14]에 따라 새우는 근육부만을 시료로 사용해야하나, 건조된 새우는 근육부만 취할 수 없어 머리를 제외하여 시료로 하였고, 나머지 건조수산물은 식품공전[14]에 준하여 시료로 하였다.

크기별 중금속 및 셀레늄 함량을 측정하기 위해 멸치를 잔멸치, 소-중멸치, 대멸치(국물용멸치)로 분류하였고, 전체를 시료로 하였다. 새우 중 보리새우(5 cm 미만의 작은 새우), 홍새우는 전체를 섭취하므로 전체를 시료로 하였고, 두절꽃새우는 머리부위를 제외하여 섭취하므로, 몸통부위를 시료로 하였다.

부위별 중금속 및 셀레늄 함량을 측정하기 위하여 대멸치, 밴댕이는 머리, 몸통, 내장 세 부분으로 나누어 시료로 하였고, 새우류인 보리새우, 홍새우는 머리, 몸통 두 부분으로 나누어 시료로 하였다.

기기분석(수은)

수은은 가열기화 금아말감법의 원리로 분석을 하는 수은분석기(MA-3000, Nippon Instruments Corporation, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 균질화한 시료 0.1 g 미만을 수은분석기에 연결된 정밀저울에 정밀히 달아 분석하였으며, 150°C에서 60초, 180°C에서 120초로 시료 건조 후, 80°C에서 120초 분해 및 아말감화를 조건으로 분석하였다. 시료의 전처리는 납, 카드뮴, 셀레늄 분석시료의 처리와 동일하게 하였다.

기기분석(납, 카드뮴, 셀레늄)

균질화한 시료 약 0.5 g을 취하여 질산용액 7 mL, 과산화수소 1 mL 첨가 후 마이크로웨이브(START-D, Milestone, Bergamo, Italy)를 사용하여 분해하였고, 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Nexion 300 D, Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정하였으며, 기기조건은 Table 1과 같다.

수분측정

모든 측정 결과는 수분을 보정하여 생물로 환산·적용한 값이며, 부위별 중금속 및 셀레늄 함량 비교측정시 부위별로 같은 수분보정환산계수를 곱하였다. 수분보정을 하기 위하여 건조된 시료의 수분 측정은 자동수분측정기(MA-100, Sartorius, Goettingen, Germany)를 이용하여 분쇄한 시료 약 3 g을 취하여 분석하였다. 제품의 수분함량은 농촌진흥청 농식품종합정보시스템의 국가표준식품성분

Table 1. Analytical conditions of ICP-MS

Parameters	Conditions		
RF Power	1600 Watt		
Auxiliary gas flow	1.2 L/min as Argon		
Nebulizer gas flow	1.02 L/min as Argon		
Pulse stage voltage	900 V		
Mass	Pb	Cd	Se
(m/z)	207.977	110.904	81.917

Table 2. Contents of moisture in raw specimens

Name	Moisture(%)
Anchovy	73.4
Tiger prawn	60.7
Pink prawn	64.9
Spotted shrimp	67.5
Shad	65.8
Alaska pollack	80.3
Squid	78.3
Hard-shelled mussel	79.7

표[15]와 국립수산과학원의 수산물성분표[16]를 참조하였고 Table 2와 같다. 이 중 보리새우는 크기가 비슷한 젓새우를, 홍새우는 북쪽분홍새우의 생물수분함량을 적용하였다. 생물 중 검출농도 계산식은 아래와 같다.

생물 중 검출농도

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

유효성 검증

표준용액을 5가지 농도로 제조하여 검량선을 각각 작성하여 직선성의 범위를 확인하였으며 납, 카드뮴, 셀레늄은 평균 0.999 이상의 상관계수(R^2)값을 나타내었고 수은은 0.996 이상이었다. 각각의 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use) 가이드라인[17]에 따라 아래의 방법으로 계산하였다.

$$LOD = 3.3 \times \sigma/S$$
$$LOQ = 10 \times \sigma/S$$

σ = the standard deviation of the response
S = the slope of the calibration curve

회수율(recovery)은 한국표준과학연구원(KRISS)에서 구입한 인증표준물질(certified reference material, CRM)을 이용하여 3회 반복 측정하여 구하였다.

통계처리 및 위해성 평가

모든 결과는 평균(mean)과 표준편차(SD)로 나타냈으며, 자료의 통계분석은 SPSS(Statistical Pakage for Social Science, Version 18)를 이용하였으며, 멸치의 크기 및 새우의 종류에 따른 중금속 함량 차이를 알아보기 위해 ANOVA test를 실시한 후, Tukey test를 이용하여 $P<0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다. 건조수산물 섭취를 통한 중금속에 대한 안전성을 평가하기 위해 FAO/WHO 합동 식품첨가물 전문가 위원회(The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 이하 JECFA)에서 설정한 독성자료 등을 바탕으로 위험성을 확인하였다. 납은 잠정주간섭취허용량인 PTWI(Provisional Tolerable Weekly Intake, 이하 PTWI)가 2010년 철회되어[18] 구할 수 없었다. 우리나라 국민의 평균 체중 및 식품별 1인 1일 평균 섭취량은 2016년 국민건강영양조사 자료 중 건강설문조사 및 영양조사(24시간회상법) 원시자료[19]를 이용하여 구하였다. 위해도 평가는 수은의 경우 주간섭취량(1일 평균 섭취량 × 7)과 중금속 평균함량을 곱한 후 평균체중으로 나누어 노출량을 구한다. 구한 노출량을 JECFA에서 설정한 중금속 주간잠정섭취허용량(PTWI)으로 나눈 뒤, 100을 곱하여 위해도 %로 나타내었다. 카드뮴은 월간섭취량(1일 평균 섭취량 × 30)과 중금속 평균함량을 곱한 후 평균체중으로 나누어 노출량을 구한다. 구한 노출량을 JECFA에서 설정한 중금속 월간잠정섭취허용량(Provisional Tolerable Monthly Intake, 이하 PTMI)으로 나눈 뒤, 100을 곱하여 위해도 %로 나타내었다.

Results and Discussion

유효성 검증

검출한계, 정량한계 및 회수율 측정결과는 Table 3과 같다. 총수은, 납, 카드뮴, 셀레늄의 검출한계는 각각 0.001 μg/kg, 0.016 μg/kg, 0.006 μg/kg, 0.014 μg/kg, 정량한계는 각각 0.003 μg/kg, 0.049 μg/kg, 0.017 μg/kg, 0.0438 μg/kg으로 나타났으며, 검출한계 미만의 결과는 N.D(not detected) 처리하였다.

중금속- 4종의 회수율 측정결과 CRM에서 제시한 인증값에 대하여 총수은 95.1±0.6%, 납 102.1±3.0%, 카드뮴 101.6±1.2%, 셀레늄 101.9±2.7의 회수율을 나타냈다. 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission)에서는 0.1-10 μg/g 범위에서는 80-110%의 회수율을, 0.01 μg/g 및 0.001 μg/g에서는 각각 60-115% 및 40-120%의 회수율을 요구하고 있으므로 우리의 결과는 이에 부합되는 것으로 확인되었다[20].

Table 3. LOD and LOQ of heavy metals and selenium analysis and recovery of certified reference materials (CRM)

Elements	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	CRM No.	Concentration(mg/kg)		Recovery(%)
				Certified	Determined	
Total mercury	0.001	0.003	108-04-004	0.246±0.012[1)]	0.234±0.001[2)]	95.1±0.6
Pb	0.016	0.049	108-04-004	0.422±0.008	0.431±0.013	102.1±3.0
Cd	0.006	0.017	108-04-003	3.405±0.067	3.460±0.041	101.6±1.2
Se	0.014	0.043	108-04-002	2.690±0.07	2.740±0.07	101.9±2.7

1)Certified Values±Measurement Uncertainty
2)Mean±SD

Table 4. Total heavy metals and selenium contents by main category (unit: mg/kg, wet weight)

Name	No. of samples	Pb Mean±SD (min-max)	Cd Mean±SD (min-max)	Hg Mean±SD (min-max)	Se Mean±SD (min-max)
Fish	57	0.062±0.061 (0.007-0.428)	0.043±0.024 (0.004-0.101)	0.010±0.012 (N.D-0.054)	0.894±0.443 (0.362-2.124)
Mollusks	15	0.114±0.117 (0.002-0.343)	0.176±0.133 (0.051-0.540)	0.021±0.017 (0.003-0.049)	0.724±0.246 (0.366-1.123)
Crustaceans	23	0.026±0.014 (0.006-0.058)	0.123±0.134 (0.009-0.521)	0.008±0.005 (N.D-0.016)	0.778±0.175 (0.492-1.221)

Table 5. Levels of heavy metals and selenium in dried seafoods (unit: mg/kg, wet weight)

Name		No. of samples	Pb Mean±SD (min-max)	Cd Mean±SD (min-max)	Hg Mean±SD (min-max)	Se Mean±SD (min-max)
Fish	Anchovy	37	0.054±0.036 (0.016-0.155)	0.049±0.023 (0.015-0.101)	0.007±0.010 (N.D-0.038)	0.819±0.269 (0.417-1.599)
	Shad	11	0.113±0.109 (0.037-0.428)	0.037±0.017 (0.014-0.072)	0.017±0.012 (0.005-0.047)	1.512±0.463 (0.870-2.124)
	Dried pollack	9	0.031±0.022 (0.007-0.075)	0.022±0.024 (0.004-0.084)	0.015±0.017 (N.D-0.054)	0.451±0.089 (0.362-0.590)
Mollusks	Squid	9	0.034±0.021 (0.002-0.083)	0.180±0.175 (0.051-0.540)	0.032±0.012 (0.016-0.049)	0.590±0.195 (0.366-0.920)
	Hard-shelled mussel	6	0.234±0.093 (0.119-0.343)	0.169±0.025 (0.129-0.200)	0.005±0.002 (0.003-0.009)	0.925±0.165 (0.669-1.123)
Crustacean	Shrimp (body)	23	0.026±0.014 (0.006-0.058)	0.123±0.134 (0.009-0.521)	0.008±0.005 (N.D-0.016)	0.778±0.175 (0.492-1.221)
Total average		95	0.062±0.071 (0.002-0.428)	0.083± 0.100 (0.004-0.540)	0.012±0.012 (N.D-0.054)	0.839±0.371 (0.362-2.124)

건조수산물 중 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg) 및 셀레늄(Se) 함량

본 연구에서 분석한 건조수산물에 대한 중금속(납, 카드뮴, 수은) 및 셀레늄 평균함량을 유형별과 품목별로 Table 4-5에 나타내었다. 수산물 총 95건 중 유해중금속으로 관리대상 항목인 납, 카드뮴, 수은은 모두 기준규격 이하로 나타났다. 납의 함량(평균±표준편차(최소값-최대값), mg/kg)은 멸치 0.054±0.036(0.016-0.155), 밴댕이 0.113±0.109 (0.037-0.428), 황태 0.031±0.022(0.007-0.075), 오징어 0.034±0.021(0.002-0.083), 홍합 0.234±0.093(0.119-0.343), 새우 0.026±0.014(0.006-0.058)로 나타났다. 평균값은 홍합, 최대값은 밴댕이가 가장 높았으며, 전체 평균값은 0.062 mg/kg로 나타났다.

카드뮴의 함량(평균±표준편차(최소값-최대값), mg/kg)은 멸치 0.049±0.023(0.015-0.101), 밴댕이 0.037±0.017 (0.014-0.072), 황태 0.022±0.024(0.004-0.084), 오징어 0.180±0.175(0.051-0.540),

홍합 0.169±0.025(0.129-0.200), 새우 0.123±0.134(0.009-0.521)로 나타났다. 평균값 최대값 모두 오징어가 가장 높게 나타났으며 전체 평균값은 0.083 mg/kg이었다.

수은의 함량(평균±표준편차(최소값-최대값), mg/kg)은 멸치 0.007±0.010(N.D-0.038), 밴댕이 0.017±0.012 (0.005-0.047), 황태 0.015±0.017(N.D-0.054), 오징어 0.032±0.012(0.016-0.049), 홍합 0.005±0.002(0.003-0.009), 새우 0.008±0.005(N.D-0.016)로 나타났다. 평균값은 오징어, 최대값은 황태가 높았으며, 전체 평균값은 0.012 mg/kg로 나타났다. 이러한 조사결과는 국내 Hwang 등[13]의 연구결과에 납 0.051 mg/kg, 카드뮴 0.090 mg/kg, 수은 0.016 mg/kg으로 보고한 함량과 유사한 결과를 나타냈다.

유형별로 살펴보면 어류는 납 0.062 mg/kg, 카드뮴 0.043 mg/kg, 수은 0.010 mg/kg으로 나타나, Cho 등[21]이 보고한 납 0.08 mg/kg, 카드뮴 0.01 mg/kg, 수은 0.04 mg/kg과 비교하면 카드뮴 함량이 높게 나타났고, Kim 등[22]이 보고한 납 0.023 mg/kg, 카드뮴 0.017 mg/kg, 수은 0.068 mg/kg과 비교시 납, 카드뮴 함량이 높게 나타났다. 연체류는 납 0.114 mg/kg, 카드뮴 0.176 mg/kg, 수은 0.021 mg/kg으로 나타나, Kwon 등[5]의 연구결과인 납 0.020 mg/kg, 카드뮴 0.143 mg/kg, 수은 0.032 mg/kg과 비교하면 납의 함량이 다소 높았다. 갑각류인 새우는 납 0.026 mg/kg, 카드뮴 0.123 mg/kg, 수은 0.008 mg/kg로 나타났다. 이는 Kim 등[23]의 연구결과인 납 함량 0.04-0.06 mg/kg, 카드뮴 함량 0.04-0.17 mg/kg과 유사한 값을 나타냈으며, 수은 함량은 Choi 등[24]의 0.033 mg/kg보다는 낮은 함량을 나타냈다.

셀레늄의 경우(평균±표준편차(최소값-최대값), mg/kg)는 멸치 0.819±0.269(0.417-1.599), 밴댕이 1.512±0.463(0.870-2.124), 황태 0.451±0.089(0.362-0.590), 오징어 0.590±0.195 (0.366-0.920), 홍합 0.925±0.165(0.669-1.123), 새우 0.778 ±0.175(0.492-1.221)로 유해중금속인 납, 카드뮴, 수은에 비해 모든 시료에서 높은 농도로 나타났으며, 평균값 최대값 모두 밴댕이가 높았다. 전체 평균값은 0.839 mg/kg로 나타났다.

크기별 중금속(납, 카드뮴, 수은) 및 셀레늄 함량 비교

멸치를 크기별로 잔멸치(지리멸치), 소-중멸치, 대멸치(국물용 멸치)로 분류하여 중금속 및 셀레늄 함량을 비교해 본 결과 납, 카드뮴, 수은의 함량보다 셀레늄의 함량이 모든 시료에서 월등히 높은 농도로 나타났으며 Table 6과 같다. 중금속 중 납과 카드뮴의 경우 잔멸치가 각각 0.042 mg/kg, 0.041 mg/kg으로 가장 낮았고, 소-중멸치가 0.069 mg/kg, 0.068 mg/kg으로 가장 높게 나타났으며, 납과 카드뮴 함량은 크기에 따른 유의적인 차이는 없었다(P>0.05). 이러한 조사결과는 국내 Kim 등[25]의 연구결과인 납 0.142 mg/kg, 카드뮴 0.072 mg/kg과 비교하면 납은 모든 멸치에서 함량이 낮았고, 카드뮴은 소-중멸치와 함량이 유사하였다. 또한 김 등[26]의 연구결과인 납 0.72 mg/kg, 카드뮴 0.042 mg/kg과 비교하면 납은 모든 멸치에서 이보다 훨씬 낮은 수치였으며, 카드뮴은 잔멸치, 대멸치와 값이 거의 유사하였다. 수은은 잔멸치 0.001 mg/kg, 소-중멸치 0.004 mg/kg, 대멸치 0.016 mg/kg으로 대멸치>소-중멸치>잔멸치 순으로 높았으며, 대멸치가 유의적인 함량을 보였다(P<0.05). Choi 등[24]의 연구결과에 따르면 멸치의 수은 함량은 0.063 mg/kg으로 본 연구결과보다 훨씬 높은 수치이나, Kim 등[26]의 연구결과인 0.019 mg/kg은 대멸치와 함량이 거의 유사하였다. 셀레늄은 잔멸치 0.964 mg/kg, 소-중멸치 0.833 mg/kg, 대멸치 0.649 mg/kg으로 나타나 수은과는 반대로 잔멸치>소-중멸치>대멸치 순으로 높았으며, 잔멸치와 대멸치는 크기에 따른 유의적 함량 차이를 보였다(P<0.05).

새우를 보리새우, 홍새우, 두절꽃새우로 분류하여 중금속 함량을 측정한 결과는 Table 7과 같다. 납은 두절꽃새우 0.031 mg/kg, 홍새우 0.045 mg/kg, 보리새우 0.068 mg/kg으로 보리새우>홍새우>두절꽃새우 순으로 함량이 높았다. 카드뮴 함량은 두절꽃새우 0.013 mg/kg, 홍새우 0.255 mg/kg, 보리새우 1.801 mg/kg으로 보리새우가 월등히 높은 함량을 나타냈다. 수은은 홍새우 0.008 mg/kg, 두절꽃새우 0.010 mg/kg, 보리새우 0.016 mg/kg 순으로 나타나, 보리새우가 납, 카드뮴, 수은 모두 유의적으로 높게 나타났다(P<0.05). 보리새우와 홍새우의 납, 카드뮴 함량이 두절꽃새우보다 높은 것

Table 6. Comparison of heavy metals and selenium contents by size (unit: mg/kg, wet weight)

Samples	Classification by size	No. of samples	Pb Mean±SD (min-max)	Cd Mean±SD (min-max)	Hg Mean±SD (min-max)	Se Mean±SD (min-max)
Anchovy	Tiny	15	0.042±0.033$^{NS1)}$ (0.016-0.131)	0.041±0.013^{a} (0.020-0.072)	0.001±0.003^{a} (N.D-0.009)	0.964±0.292^{b} (0.688-1.599)
	Small-Medium	9	0.069±0.049 (0.020-0.155)	0.068±0.028^{ab} (0.015-0.101)	0.004±0.003^{a} (N.D-0.010)	0.833±0.240^{ab} (0.417-1.073)
	Large	13	0.061±0.026 (0.017-0.094)	0.049±0.023^{a} (0.019-0.096)	0.016±0.012^{b} (0.005-0.038)	0.649±0.127^{a} (0.427-0.819)

1. NS means not significant
2. Means with different letters(a-b) within a vertical column are significantly different by tukey test(P<0.05)

Table 7. Comparison of heavy metals and selenium contents by species (unit: mg/kg, wet weight)

Samples	Classification by species	No. of samples	Pb Mean±SD (min-max)	Cd Mean±SD (min-max)	Hg Mean±SD (min-max)	Se Mean±SD (min-max)
Shrimp	Tiger prawn (whole)	7	0.068±0.028[b] (0.028-0.104)	1.801±0.397[b] (1.217-2.271)	0.016±0.004[b] (0.009-0.020)	1.020±0.198[NS1)] (0.745-1.284)
	Pink prawn (whole)	8	0.045±0.037[ab] (0.027-0.136)	0.255±0.114[a] (0.050-0.403)	0.008±0.002[a] (0.006-0.013)	0.818±0.106 (0.646-1.003)
	Spotted shrimp(body)	8	0.031±0.007[a] (0.020-0.044)	0.013±0.004[a] (0.009-0.019)	0.010±0.002[a] (0.006-0.012)	0.825±0.207 (0.492-1.221)

1. NS means not significant
2. Means with different letters(a-b) within a vertical column are significantly different by tukey test(P<0.05)

Table 8. Heavy metals and selenium contents of different region (unit: mg/kg, wet weight)

Samples	Part	No. of Samples	Pb Mean±SD (min-max)	Cd Mean±SD (min-max)	Hg Mean±SD (min-max)	Se Mean±SD (min-max)
Anchovy	head	19	0.082±0.055 (0.016-0.212)	0.017±0.018 (0.002-0.075)	0.006±0.007 (N.D-0.023)	0.622±0.268 (0.285-1.336)
	body	19	0.079±0.037 (0.018-0.165)	0.080±0.040 (0.024-0.170)	0.016±0.015 (0.003-0.054)	0.854±0.275 (0.457-1.386)
	intestine	11	0.260±0.126 (0.044-0.508)	0.275±0.077 (0.164-0.445)	0.041±0.027 (0.015-0.097)	1.807±0.492 (1.029-2.794)
Shad	head	11	0.156±0.083 (0.072-0.355)	0.016±0.015 (0.004-0.057)	0.007±0.005 (N.D-0.019)	1.487±0.619 (0.913-2.911)
	body	11	0.117±0.117 (0.034-0.455)	0.055±0.043 (0.019-0.159)	0.020±0.012 (0.006-0.050)	1.809±0.847 (0.880-3.632)
	intestine	8	0.201±0.118 (0.065-0.409)	0.187±0.097 (0.079-0.341)	0.030±0.012 (0.019-0.057)	5.974±2.225 (2.565-9.233)
Pink shrimp	head	8	0.104±0.105 (0.049-0.363)	0.637±0.201 (0.173-0.794)	0.016±0.004 (0.012-0.024)	1.174±0.230 (0.928-1.669)
	body	8	0.022±0.016 (0.007-0.055)	0.089±0.059 (0.013-0.212)	0.003±0.003 (N.D-0.010)	0.666±0.091 (0.547-0.840)
Kuruma shrimp	head	7	0.133±0.064 (0.058-0.234)	3.986±1.105 (2.157-5.833)	0.020±0.002 (0.017-0.023)	1.327±0.223 (1.115-1.786)
	body	7	0.026±0.018 (0.006-0.058)	0.289±0.110 (0.201-0.521)	0.013±0.002 (0.009-0.016)	0.852±0.164 (0.675-1.046)

은, 새우의 내장이 머리부위에 주로 있어, 몸통부위만을 시험시료로 한 두절꽃새우보다 높은 것으로 판단된다.

부위별 중금속(납, 카드뮴, 수은) 및 셀레늄 함량 비교

건조수산물 중 부위에 따른 중금속 축적정도를 알아보기 위하여 어류인 대멸치와 밴댕이는 머리, 몸통, 내장으로 나누고 갑각류인 홍새우, 보리새우는 머리, 몸통으로 나누어 부위별로 중금속 및 셀레늄 함량을 측정하여 Table 8에 나타내었다. 이 값은 앞에서와 마찬가지로 생물로 환산한 값이며, 부위별로 같은 수분보정환산계수를 곱하였다.

납 함량은 대멸치, 밴댕이의 경우 내장>머리>몸통 순으로 높게 나타났으며, 가장 높게 나타난 부위는 멸치 내장으로 0.260 mg/kg이었다. 홍새우, 보리새우는 머리>몸통 순으로 높게 나타났으며, 머리부위가 몸통에 비해 약 5배 높은 함량을 나타냈다. 그 중 보리새우 머리부위가 0.133 mg/kg으로 가장 높게 나타났다.

카드뮴 함량은 대멸치, 밴댕이의 경우 내장>몸통>머리 순으로 높게 나타났으며, 멸치 내장이 0.275 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. 홍새우, 보리새우는 납과 마찬가지로 머리>몸통 순으로 높게 나타났으며, 보리새우의 머리는 3.986 mg/kg으로 가장 높게 나타났다.

수은 함량은 대멸치, 밴댕이의 경우 내장>몸통>머리 순

으로 높게 나타났으며, 가장 높게 나타난 부위는 멸치 내장으로 0.041 mg/kg이었다. 홍새우, 보리새우는 머리>몸통 순으로 높게 나타났으며, 그 중 보리새우 머리가 0.020 mg/kg으로 가장 높게 나타났다.

셀레늄 함량은 거의 모든 부위에서 유해중금속인 납, 카드뮴, 수은보다 높은 함량을 나타냈다. 우선 대멸치, 밴댕이의 경우 내장>몸통>머리 순으로 높게 나타났으며, 밴댕이의 내장부위 함량이 5.974 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. 홍새우, 보리새우는 머리>몸통 순으로 높게 나타났으며, 가장 높게 나타난 부위는 보리새우 머리로 1.327 mg/kg이었다.

유해중금속의 전체적인 측정치를 살펴보면 어류인 대멸치, 밴댕이는 내장부위가 새우류인 홍새우, 보리새우는 머리의 함량이 가장 높게 나타났다. 특히 보리새우 머리는 카드뮴 함량이 식품공전 설정 기준(1.0 mg/kg)[14]보다 약 4배 높게 나타나, 전체를 섭취하는 우리나라 식습관을 고려해 볼 때 주의할 필요성이 있다고 생각된다.

수은 및 카드뮴 위해성 평가

수산물을 섭취함으로써 섭취되는 중금속(수은, 카드뮴)에 대한 안전성을 평가하기 위해 수산물을 통해 섭취되는 중금속의 양과 JECFA에서 제시한 기준(PTWI, PTMI)과 비교하여 Table 9-10에 나타내었다.

2016년 국민건강영양조사 원시자료[19]에 따르면 평균체중은 57.6 kg, 1인 1일 평균섭취량은 오징어가 4.623 g으로 가장 많았으며, 명태 3.610 g, 새우 1.932 g, 멸치 1.543 g, 홍합이 1.211 g 순이었다. 밴댕이는 1인 1일 평균섭취량이 0.001 g으로 매우 적어 위해도를 구하지 않았다.

JECFA에서 설정한 수은의 PTWI는 4 μg/kg b.w./week이며, 카드뮴은 25 μg/kg b.w./month이다. 본 연구에서 조사된 건조수산물 5종과 PTWI 및 PTMI 대비 위해도를 산출한 결과 수은은 0.712%, 카드뮴은 2.978%로 나타났다. 각각을 살펴보면 수은은 멸치 0.033%, 황태 0.165%, 오징어 0.449%, 홍합 0.018%, 새우 0.047%로 나타났으며, 카드뮴은 멸치 0.158%, 황태 0.165%, 오징어 1.734%, 홍합 0.426%, 새우 0.495%로 나타나 평균함량과 일일평균섭취량이 가장 높은 오징어에서 수은 및 카드뮴 위해도가 0.449%, 1.734%로 가장 높게 나타났다. 하지만 Kim 등[22]의 연구결과인 어류의 수은 위해도 1.6%와 Kim 등[25]의

Table 9. The estimated weekly intake of mercury from dried seafoods with PTWI established by JECFA

Samples	Average concentration (mg/kg)	Daily intake (g/man/day)	Estimated weekly intake[1] (μg/kg b.w[2]./week)	% of PTWI[3]
Anchovy	0.007	1.543	0.001	0.033
Dried pollack	0.015	3.610	0.007	0.165
Squid	0.032	4.623	0.018	0.449
Hard-shelled mussel	0.005	1.211	0.001	0.018
Shrimp(body)	0.008	1.932	0.002	0.047
Total	0.067	12.920	0.028	0.712

1) Weekly intake(μg/kg b.w./week) = [Average concentration(mg/kg)×Daily intake(g/man/day)×7days/week]/57.6 kg(average body weight)
2) b.w. : body weight (57.6 kg)
3) % of PTWI = Estimated weekly intake/criteria of PTWI(4 μg Hg/kg b.w./week)×100

Table 10. The estimated weekly intake of cadmium from dried seafoods with PTMI established by JECFA

Samples	Average concentration (mg/kg)	Daily intake (g/man/day)	Estimated monthly intake[1] (μg/kg b.w[2]./month)	% of PTMI[3]
Anchovy	0.049	1.543	0.039	0.158
Dried pollack	0.022	3.610	0.041	0.165
Squid	0.180	4.623	0.433	1.734
Hard-shelled mussel	0.169	1.211	0.107	0.426
Shrimp(body)	0.123	1.932	0.124	0.495
Total	0.580	12.920	0.745	2.978

1) Monthly intake(μg/kg b.w./week) = [Average concentration(mg/kg)×Daily intake(g/man/day)×30days/month]/ 57.6 kg(average body weight)
2) b.w. : body weight (57.6 kg)
3) % of PTMI = Estimated monthly intake/criteria of PTMI(25 μg Cd/kg b.w./month)×100

연구결과인 어류의 카드뮴 위해도 3.364%와 비교하더라도 낮은 수치를 나타내어 건조수산물 섭취를 통한 수은 및 카드뮴의 위해도는 안전한 수준인 것으로 판단된다.

국문요약

경기도에서 유통되고 있는 건조수산물 95건에 대하여 유해중금속인 납, 카드뮴, 수은 및 미량영양소인 셀레늄 함량을 조사하였다. 금아말감법의 수은분석기, 유도결합플라즈마 질량분석기를 사용하여 측정하였으며, 각 항목별 평균함량은 납 0.062±0.071(0.002-0.428) mg/kg[평균값±표준편차(최소값-최대값) mg/kg], 카드뮴 0.083±0.100(0.004-0.540) mg/kg, 수은 0.012±0.012(N.D-0.054) mg/kg, 셀레늄 0.839±0.371(0.362-2.124) mg/kg으로 나타났으며, 유해중금속인 납, 카드뮴, 수은 모두 기준규격 이하로 나타났다. 멸치 크기에 따른 중금속 및 셀레늄 함량은 수은이 대멸치에서 통계적으로 유의하게 높게 나타났으며(P<0.05), 셀레늄은 잔멸치와 대멸치의 크기에 따른 유의적인 함량 차이를 나타냈다(P<0.05). 새우 종류에 따른 중금속 및 셀레늄 함량을 비교한 결과 보리새우가 납, 카드뮴, 수은에서 유의적으로 높게 나타났다(P<0.05). 대멸치, 밴댕이의 부위별 중금속 및 셀레늄 함량은 내장부위가 가장 높았고, 새우는 머리부위가 중금속 및 셀레늄 함량이 높게 나타났다. 건조수산물을 통해 섭취하는 수은, 카드뮴의 주간 및 월간섭취량은 JECFA에서 설정한 PTW(M)I의 0.712%와 2.978%로 조사된 건조수산물 내 중금속 함량은 안전한 농도수준으로 판단된다.

References

1. Khlifi, R. and Hamza-Chaffai, A., Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure.: A review, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **248**(2), 71-88 (2010).
2. MAFF., Concentration of metals and other elements in marine fish and Shellfish. MAFF Press, London, UK (1998).
3. Ham, H.J., Distribution of hazardous heavy metals (Hg, Cd and Pb) in fishery products, sold at Garak wholesale markets in Seoul. *J. Food Hyg. Saf.,* **17,** 146-151 (2002).
4. Rashed, M.N., Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environ. Int.,* **27,** 27-33 (2001).
5. Kwon, H.D., Kim, B.J., Park, S.H., Lee, J.Y., Park, S.H., Park, M.J. and Lee, M.O., Research on the harmful heavy metals of seafood in Busan area. *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment,* **20**(1), 44-52 (2010).
6. Choi, E.H., A study on heavy metal contents in various foods consumed in Ulsan. MS thesis, Ulsan University, Ulsan, Korea (2011).
7. Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C. and Oliveira MBPP., Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food Chem. Toxicol.,* **49**, 923-932 (2011).
8. Jensen, S. and Jernelov, A., Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *nature,* **223**, 753-754(1969).
9. Woo, J.H. and Lim, W.S., Anticancer effect of selenium, *The Ewha Medical Journal,* **40**(1), 17-21 (2017).
10. Yumiko, Y., Michiaiki, Y. and Haruka, I., Selenium content in seafood in Japan. *Nutrients,* **5**(2), 388-395 (2013).
11. Food and Agriculture Organization of the United Nations., Apparent Fish Consumption Per Capita, The State of World Fisheries And Aquaculture, (2016).
12. Kim, H.Y., Kim, J.C., Kim, S.Y., Lee, J.H., Jang, Y.M., Lee, M.S., Park, J.S. and Lee, K.H., Monitoring of heavy metals in fishes in Korea. *Kor. J. Food Sci. Technol.,* **39,** 353-359 (2007).
13. Hwang, Y.O., Kim, S.U., Ryu, S.H., Ham, H.J., Park, G.Y. and Park, S.G., Contents of mercury, lead, cadmium, and arsenic in dried marine products. *Analytical Science & Technology*, **22**(4), 336-344 (2009).
14. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS)., Food Code, Ministry of Food and Drug Safety, Osong, Korea. (2019).
15. Rural Development Administration., Food and Rural Comprehensive Information System. Retrieved from: http://koreanfood.rda.go.kr/kfi/fct/fctFoodSrch/list
16. National Institute of Fisheries Science., Composition Table of Marine Product in Korea. Retrieved from: http://www.nifs.go.kr/page?id=seafood_intro_1_01
17. ICH Steering Committee, 2005, ICH harmonised tripartite guideline-Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), pp. 1-13.
18. JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), 2010, Summary and conclusions of seventy-third meeting (JECFA/73/sc). Geneva, Switzerland, pp. 12-13.
19. Korea Centers for Disease Control and Prevention., 2016 National Health and Nutrition Examination Survey. Retrieved from: https://knhanes.cdc.go.kr
20. Codex Alimentarius Commission(CAC), 2009, Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed: Codex stan. 193-1995. Geneva, Switzerland, pp. 1-44.
21. Cho, Y.S., Kim, K.C., Kim, K.A., Kang, S.H., Jung, Y.J., Kwak, S.H., Lee, P.S., Lee, W.H., Moh, A.R., Yong, K.C. and Yoon, M.H., A study on heavy metals and selenium contents of seafoods commonly consumed in Gyeonggi-Do. *J. of Food Hyg. and Saf.,* **32**, 211-216 (2017).
22. Kim, H.Y., Kim, J.C., Kim, S.Y., Lee, J.H., Jang, Y.M., Lee, M.S., Park, J.S. and Lee, K.H., Monitoring of heavy metals in fishes in Korea – As, Cd, Cu, Pb, Mn, Zn, Total Hg -. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **39**(4), 353-359 (2007).
23. Kim, M.H., Lee, Y.D., Park, H.J., Kim, E.J. and Lee, J.O., Contents of toxic metals in crustaceans consumed in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **36**(3), 375-378 (2004).
24. Choi, M.K., Yun, S.R., Park, H.J., Lee, J.Y., Lee, I.S., Hwang, D.W., Yoon, M.C. and Choi, W.S., Concentrations

and risk assessment of total mercury and methyl mercury in commercial marine fishries from Korea. *Korean J. Fish Aquat. Sci.,* **50**(6), 675-683 (2017).
25. Kim, K.H., Kim, Y.J., Heu, M.S. and Kim, J.S., Contamination and risk assessment of lead and cadmium in commonly consumed fishes as affected by habitat. *Korean J. Fish Aquat. Sci.,* **49**(5), 541-555 (2016).
26. Kim, M.H., Kim, J.S., Sho, Y.S., Chung, S.Y. and Lee, J.O., The study on heavy metal contents in various foods. *Korean J. Food Sci. Technol,* **35**(4), 561-567 (2003).