J. Fd Hyg. Safety 15(4), 340-343 (2000)

시판 건 해조류(미역, 김, 다시마 등) 중 아황산염류 함량 조사

함희진† · 김무상 · 김명희
서울시 보건환경연구원

Sulfites Contents Survey on Dried Seaweeds in Market

Hee-jin Ham, Mu-sang Kim and Myung-hee Kim
Seoul Health & Environmental Research Institute, Seoul, 137-130, Korea

ABSTRACT – This study was performed to investigate the contents of sulfites in 1,063 dried seaweeds in Seoul Chung-Bu market from March in 1999 to August in 2000. Sulfites of the samples were determined by Zn powder reduction method and Monnier-Williams's modified method. Two samples of 1063 (0.19%) were detected over 30ppm in SO_2 contents by Monnier-Williams's modified method. In samples detected over 30ppm, 2 brown algaes were 171.4ppm and 295.7ppm. By Zn powder reduction method, 54 dried seaweeds (54/1063 = 5.08%) were positive reaction (1-30ppm). These were 28 dried lavers, 27 dried brown seaweeds and 2 sea cabbages. According to results, the quality test for the dried seaweeds must be reinforced to supply safety food for the citizens.

Key words □ Sulfites, Dried seaweeds

해조류(seaweeds)는 미역, 다시마 등의 갈조류(brown algae)와 김, 우뭇가사리 등의 홍조류(red algae) 그리고 파래, 청각 등의 녹조류(green algae)로 분류된다[1-2], 해태, 청태라고도 불리는 김(purple laver)은 홍조류 보라털과의 바다 김 속을 가리키며, 인류가 이용한 해조류 중 가장 오래된 것 중 하나이다. 성분은 단백질이 30% 이상, 지방은 1 % 이하, 탄수화물은 건조제품 중 약 50% 를 함유하고, 비타민 A, B 를 비롯해 D, E 도 매우 풍부하며, 마그네슘, 인, 아연, 철분도 많다. 육상 식물에는 함유되지 않는 요오드도 중요한 역할을 한다. 맛 성분은 글루타민산, 알라닌, 글리신, 타우린 등에 의하며, 건조품의 경우 수분 함량이 6.2-11.1% 이다[1,3-4].

미역은(brown seaweed)은 감곽, 해채라고도 하며 갈조류 곤포과에 속하는 해조류로, 한국 및 일본의 특산이며, 한국 전 연안과 일본 남부, 북부에 분포한다. 산후 조리에는 미역국이라고 할 정도로 갈조류에는 요오드와 칼슘이 풍부하며, 철분 등의 미네랄도 많고, 단백질 12.7%, 당질 47.8%가 들어 있다. 말린 것은 수분 약 12.9%이다. 아동들의 식용으로 많이 이용해 왔는데 칼슘(Ca)의 함량이 많고 인(P)과의 함량 비율이 좋다는 점 때문이다. 색깔을 내기 위해서 황산구리($CuSO_4$)를 사용하는 것으로 알려져 있다[1,3-4].

파래(green laver)는 청태, 석순이라고도 하며 녹조류에 속하는 파래과의 해조이고, 가끔 김 양식의 망에 착생해서 김과 섞여서 생육된다. 이 경우, 섞인 채 채취되어 김과 함께 판에 떠서 혼합 김으로 팔린다. 수분이 약 17.4%이고, 향기는 디메틸 설파이드를 다량으로 함유하기 때문이며, 그 밖에 철, 칼슘, 비타민 C 등을 다량으로 함유한다[4].

우뭇가사리(ceylon moss, agar seaweed)는 다년생, 연골질이며 원주상이다. 세포 내 물질로서 한천(agar)이 존재하는데 한천은 칼슘, 인, 철분 등을 포함하며, 칼로리는 제로(zero)이다. 여름의 미각으로서 오래 전부터 친숙한 우무는 우뭇가사리류의 해조를 끓여서 체세포 사이에 함유되어 있는 한천질을 추출하고 그것을 식혀서 굳힌 것이다[1,3-4].

식품 첨가제로서 오랜 역사를 갖고 있는 아황산염류는 주로 식품 내 효소에 의한 갈색화 현상의 방지, 방부, 산화방지제 및 환원제, 미생물에 의한 식품의 변질 방지 효과를 목적으로 사용되었고, 효소 및 비 효소적 갈변 작용 저해제 및 항균제로 주로 사용되고 있다[5]. 본 실험은 국내산 및 수입산 건 해조류가 도매시장인 중부시장을 경유하여 서울 전역으로 유통되고 있는 바 이곳에서 시료를 채취하여 아황산염류의 사용 실태를 조사함으로 건 해조류에서의 표백제 사용실태를 파악코자 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

시험재료

1999년 3월부터 2000년 8월까지 건 해산물 도매 시장인

†Author to whom correspondence should be addressed.

중부시장에 유통되는 건 해조류 1,063건에 대하여 직접 수거 검사를 실시하였다. 1,063건 가운데 미역(brown algae) 487건, 김(red algae) 427건, 다시마(sea cabbage) 116건, 파래(green algae) 22건 그리고 우뭇가사리(aga seaweed) 7건을 검사하였다.

시험방법

식품공전[6]의 아황산. 차 아황산 및 그 염류의 시험법에 준하여 실시하였는데, 간이 검사는 아연분말 환원법[7]에 의하여, 정밀 검사는 모니어-윌리엄스 변법[6-7]에 의해 시행하였다.

1) **간이 검사 (아연 분말 환원법)**: 고체 검체를 잘게 썰어서 잘 섞은 후 약 2 g을 정량하여 증류수 10 ml를 넣은 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 진탕하였다. 아연분말(zinc powder, Kanto Chemical Co. Inc. Japan) 1-2 g, 염산(HCl, Yakuri Pure Chemical Co. LTD. Japan)(1+1) 5 ml를 가한 후, 초산 납지(lead acetate standard test paper, Toyo Roshi Kaishi LTD, Japan)를 달아맨 실리콘 마개를 막고 약 10분 이상 실온에서 방치하였다. 이 때 초산 납지의 30% 이상이 진한 흑갈색으로 변하면 아황산염류 30ppm이상 함유로 추정하여 정밀검사를 실시하였다.

2) **정밀 검사(모니어-윌리암스 변법)**: 간이 검사 결과 아황산염류 함유량이 30ppm 이상으로 추정되는 검체에 한하여 정밀 검사를 실시하였다. 1,000 ml 환저 플라스크에 증류수 200 ml를 넣고 100 ml 분액 깔대기에 4N HCl 45 ml를 넣어두었다. 아린 냉각관에 물을 공급한 다음 가스 주입관을 통하여 질소 가스를 0.21 l/min 속도로 통과시키고 이 때 수기(Ø25mm*150mm)에 3% 과산화수소 용액 30 ml를 넣었다. 15분 후 분액 깔대기(100 ml)를 떼고, 검체 100 g을 취해 분쇄기에 넣고 5% 에탄올 용액 100 ml를 넣어 혼합한 후 이 가운데 20 g를 1000 ml 플라스크에 넣은 다음 100 ml 분액 깔대기를 부착한 후 코크를 열어 수 ml가 남을 때까지 환저 플라스크에 주입하였다. 한 시간 45분 동안 가열한 후 수기를 떼고 가스 유도관(bubber) 끝을 소량의 3% 과산화수소 용액으로 씻어 수기에 넣고 마이크로 뷰렛을 써서 0.01N NaOH로 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하여 아래 공식에 따라 이산화황의 량을 산출하였다.

이산화황(mg/kg) = 320 * V * f / S

0.01 N NaOH 1 ml = 320 μg SO_2

V = 0.01 N NaOH의 소비량(ml)

f = 0.01 N NaOH의 역가 S = 검체의 량(g)

결과 및 고찰

아황산염류 간이 검사 결과

아연 분말 환원법에 의한 간이 검사 결과는 Table 1과 같았으며, 아황산염 함량이 1-5ppm 인 경우가 건 미역 9건, 김 8건 그리고 다시마 1건, 합계 18건이었고, 6-10ppm인 경우가 건 미역 9건 그리고 김 10건으로 합계 19건이었으며, 11-20ppm인 경우는 건 미역 7건, 김 7건 그리고 다시마 1건으로 합계 15건이었고, 21-30ppm인 경우는 김에서만 2건이었다. 결국 아황산염류 함량이 1-30ppm의 경우는 56건으로 전체 1,063건 가운데 5.27%를 차지하였다. 이는 1993년 燈子 등[8]이 일본에서 각 식품의 아황산염류 함유량을 조사한 결과인, 건조 김 0.05이하-15.00ppm, 구운 김 0.13-3.20ppm, 다시마 0.15-0.75ppm 등과 일치함을 보여준다. 기록된 아황산염류 함유량의 수치(1-5ppm, 6-10ppm, 11-20ppm, 21-30ppm)는 모니어-윌리암스 변법에 의한 결과 수치를 참고하여 아연 분말 환원법에서의 초산 납지의 흑갈색 변이 정도를 육안으로 판단하였다.

아황산염류 정밀 검사 결과

모니어-윌리암스 변법에 의한 정밀 검사 결과는 Table 2와 같았다. 아황산염 함량이 30ppm 이상인 경우는 건 미역 2건에서 171,4ppm과 295.7ppm으로 각각 나타나 식품위생법[6]상 규격기준을 초과하는 것으로 나타났다. 전체 시험 검체에 대한 아황산염류 규격 기준[9] 부적합(>30ppm)률은 0.19%(2/1063)이었다. 그 외 아황산 염류 함량이 1-30 ppm 인 경우가 '재래김' 2건에서 각각 10.4ppm, 12.0ppm으로, '김말이'에서 21.6ppm으로 나왔고, 다시마 1건에서 16.3

Table 1. Results of SO_2 screening test in 1,063 dried seaweeds by Zn powder reduction method.

seaweeds \ SO_2(mg/kg)	0ppm	1-5ppm	6-10ppm	11-20ppm	21-30ppm	1-30ppm(%)
brown algae	462	9	9	7	0	25
red algae	402	8	10	7	2	27
sea cabbage	114	1	0	1	0	2
green algae	22	0	0	0	0	0
agar seaweed	7	0	0	0	0	0
total(1,063)	1,007	18	19	15	2	54

Table 2. Results of SO_2 test in dried seaweeds by Monier-Williams's method.

Species	Products	SO_2 (mg/kg)	S*/US* (<30ppm)
sea cabbage	boiled sea cabbage	16.3	S
brown algae	dried brown algae	171.4	US
	stone brown algae	295.7	US
red algae	dry laver	10.4	S
	dry laver	12.0	S
	boiled laver	21.6	S

*S=Suitable, US=Unsuitable

ppm으로 나타나 아황산염류의 휘발 가능성 등을 고려해 볼 때, 아황산염류가 문제시되고 있음을 알 수 있었다. 이는 1993년 燈子 등[8]이 일본에서 조사한 최고치인 건조 김 15.00 ppm, 구운 김 3.20ppm 그리고 다시마 0.75ppm보다는 높은 수치로 나타났다.

한편, 건 새우에서는 흑색 반점(black spot)이 생성되는 것을 방지하기 위할 뿐 아니라 보관 기간을 연장하기 위해 아황산염류가 상용화되고 있고[5], 건 해산물의 건조 시 자연 건조가 아닌 인공건조 방법인 연탄, 방커 C 유 등의 건조법으로 인해 아황산염류가 검출되는 것으로 밝혀졌으며[5,10], 일부 개발도상국에서는 아직도 장작을 때서 말리는 등 재래적인 건조 방법을 사용하고 있음으로 인해 동물성 식품에서의 아황산염류 검출이 여전히 많은 것으로 보고하고 있다[5] 정밀검사 결과 아황산염류 함량이 30ppm 이상인 건 미역 2 건 중에서 171,4ppm인 경우는 생산업자의 진술을 들어본 결과 건 미역 건조 시 방카 C유를 사용한 것으로 나타났으며, 295.7ppm인 경우는 해양에 폐유가 방출됨으로 인해 폐쇄된 미역 양식장에서 생산된 건 미역으로 확인되었다. 또한, 건조 김은 저장 유통조건이 적당하지 않으면 품질이 쉽게 변화하여 색택이나 향미 등이 나쁘게 되고, 김의 건조 시 열처리 온도가 낮을수록 색소 함량 감소가 적었고 저장중의 색소류의 안정도는 제품의 최종 수분함량에 따라 매우 다르다고 하였고[11], 건조김 가공시 색소변화를 방지하기 위하여 항산화제 NaAr을 처리한 결과 효과가 있다고 하였으며, 김 중에서도 특히 phycobilin계 색소 단백질이 chlorophyll에 비해서 안정하였다고 보고[11]되는 등 건조 해조류의 색깔 변화 및 변질을 방지하기 위한 노력이 많이 있었음을 알 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 건 해산물 도매시장으로 반입되는 건 해조류에 대한 아황산염류 분포를 조사한 결과 전체 시험 건 해산물 검체에 대한 아황산염류 부적합률은 0.19%(2/1063)이었고, 2건 모두 건 미역이 차지하여 다른 해조류에 비해 높은 부적합률을 보였으며, 폐유 오염된 해양 주변에서의 미역 양식과 방카 C유를 사용하여 미역을 말리는 점등이 아황산 염류 함유 미역의 원인인 것으로 나타났다. 또한 김, 건 미역 그리고 다시마 등에서도 제품 가공 시 아황산염류가 문제시되고 있음이 나타나 앞으로도 건 해조류에 대한 아황산염류 등 첨가물 검사가 강화되어야만 안전한 건 해조류가 시민에게 공급될 수 있으리라고 보여진다.

감사의 글

정밀 검사(모니어-윌리암스 변법)와 자료 수집에 수고하시고 도움을 주신 한약팀(팀장:최병현) 직원 여러분들께 지면을 통해 감사의 뜻을 전합니다.

국문요약

서울시내 건 해산물 도매시장인 중부시장으로 반입되는 건 해조류에 대한 아황산염류 함량을 조사한 결과 30ppm 이상을 함유하는 검체가 0.19%(2/1063)이었고, 건 미역 2건에서 171.4ppm, 295.7ppm으로 모니어-윌리암스 변법에 의한 검사 결과 나타났다. 아연분말 환원법에 의한 간이 검사 결과에서는 아황산염류 함량 1-30ppm인 경우가 전체 1063건 가운데 54건으로 5.08%를 차지하였고, 품목별로는 김 28건, 건 미역 27건 그리고 다시마 2건에서 반응을 보여 이들 품목들의 가공에 아황산염류가 문제시되고 있음이 나타났다. 앞으로도 건 해조류에 대한 아황산염류 등 첨가물 검사가 강화되어야만 안전한 건 해조류가 시민에게 공급될 수 있으리라고 보여진다.

참고문헌

1. 박원기: 한국식품사전, 신광출판사, 62-63, 83-84, 165-166, 317-318, 428 (1991).
2. 김길환, 김창식: 미역김의 제조와 이화학적 특성에 관한 연구 제 1보: 미역김의 조직화학적 특성, 한국식품과학회지, **14** (4), 336-341 (1982).
3. 식품재료사전편찬위원회: 식품재료사전, 한국사전연구사, 118-129, (1998).
4. 함희진, 김무상: 식품재료탐구(수산물편), 서울시 보건환경

연구원 자료집, 34-41,44-47, 85-92, 114 (1999).
5. 함희진, 김무상, 최병현, 김명희: 시판 건 해산물 중 아황산염류 함량 조사, 한국식품위생안전성학회지, **14**(4), 380-385 (1999).
6. 한국식품공업협회: 식품공전. pp 1124-1125 (1999).
7. 김창환, 문영덕, 양종범, 윤원호, 이치호, 고명수, 김대곤, 현재석: 식품분석, 고문사, 서울 pp 268-272 (1996).
8. 燈子, 藤原香里, 柿內 雅, 紫田 正, 內堀幸子, 古山みゆき, 兼田 登, 尾田美子, 藤原一也, 鈴木 廣, 伊藤志男 : 生鮮食品及 び 加工食品中 の 天然由來 の 亞硫酸 含有量. J. *Food Hyg. Soc. Japan*, **34**(4), 303-313 (1993).
9. 한국식품공업협회: 첨가물공전. p 237 (1999).
10. 전창희: 무허가, 비위생 가공건어물, 조미 김의 문제. 현대해양. **206**, 30-33 (1987).
11. 김영동, 김동수, 김영명, 신동화: 건조 김의 저장 중 품질 특성 변화, 한국식품과학회지, **19**(3), 206-211 (1987).