pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 32, No. 1, pp. 42~49 (2017)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2017.32.1.42

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

심해성 어류, 다랑어류, 새치류 및 어류가공품의 총수은 및 메틸수은 함량

강석호† · 이명진†* · 김재관 · 정유정 · 허은선 · 조윤식 · 모아라 · 박광희
경기도보건환경연구원 안산농수산물검사소

Contents of Total Mercury and Methylmercury in Deep-sea Fish, Tuna, Billfish and Fishery Products

Suk-Ho Kang†, Myung-Jin Lee†*, Jae Kwan Kim, You-Jung Jung, Eun-Seon Hur, Yoon-Sik Cho, Ara Moh, and Kwang-Hee Park
Ansan Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment
(Received August 29, 2016/Revised September 19, 2016/Accepted November 22, 2016)

ABSTRACT - The aim of this study was to determine total mercury and methyl mercury level in fishes (Deep-sea Fish, Tuna, Billfish) and fishery products. A total of 101 fishes and 44 fishery products samples collected from commercial market in Gyeonggi-do. Total mercury were analysed by mercury analyzer and methyl mercury were analyzed by gas chromatography with electron capture detector. In the fishes, total mercury was detected in all samples and methylmercury was detected in 92 samples of them. The detection rate of methylmercury was 91.1% in fishes. The mean concentration (mg/kg) of total mercury and methylmercury were 1.968 ± 0.505/0.496 ± 0.057 for Billfish, 0.665 ± 0.091/0.252 ± 0.033 for Deep-sea Fish and 0.577 ± 0.085/0.218 ± 0.025 for Tuna, respectively. The Swordfish contains the highest level of total mercury (1.968 mg/kg) and methylmercury (0.496 mg/kg). In Mabled rockfish, the ratio of methylmercury's contents about total mercury's contents was the highest as 66.5%. In case of fishery products, frozens made of 100% of raw material contained the highest level of total mercury and methyl mercury. The weekly intake of total mercury and methylmercury was calculated in 4.72% and 5.24% of Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) respectively. This study showed that the weekly intake of methylmercury from Deep-sea Fish, Tuna and Billfish was less than the PTWI recommended by the Joint FAO/WHO expert committee on food additives.

Key words : Total mercury, Methylmercury, Deep-sea fish, Tuna, Billfish, estimated weekly intake, PTWI

수산물은 축산물과 함께 동물성 단백질의 주요 공급원으로 영양학적 관점에서 중요한 식품 원재료이다. 지정학적 위치로 인해 수산물은 꾸준히 소비가 이루어지고 있으며, 축산물에 비해 불포화지방산의 비율이 높아 수산물을 수요는 증가되고 있다. 그러나 일본 원전사고 등, 산업화에 따른 인위적인 위험요인과 해양오염에 따른 수산물 안전성에 대한 소비자의 불안 또한 커지고 있다. 국내 수산물의 기준규격은 중금속 위주로 관리되어지고 있으며 2006년에는 심해성 어류, 다랑어류 및 새치류에 대한 메틸수은 기준규격을 신설하는 등 수은오염에 대한 관리를 강화하였다[1]. 다랑어류(참치)는 횟감용으로 쓰이는 눈다랑어 · 참다랑어가 수입의 80%를 차지하고 있으며, 수입물량의 1/4을 중국에서 수입하고 있다[2]. 다랑어류 및 새치류는 심해성 어류로 먹이사슬 상위단계에 속해있는 육식성 어종으로 생물농축가능성이 높아 식품의약품안전처에서는 메틸수은 1.0 mg/kg이하로 관리하고 있다[3].

수은(Hg)은 상온에서 액체 상태로 존재하는 금속으로 물리 · 화학적 특성에 따라 원소수은, 무기수은, 유기수은으로 구분되며, 해양 환경 중에 존재하는 수은은 대체로 무기수은의 형태이다. 무기수은은 토양과 퇴적물 내 미생물의 활동으로 유기형태인 메틸수은으로 전환된다[4]. 전환된 메틸수은은 다시 광화학 반응에 의해 디메틸화를 통하여 다시 무기수은으로 변환되기도 하나, 태양광선이 닿지 않는 심해에서는 광화학반응의 가능성이 낮아, 수심이 깊어질수록 고농도 상태로 존재한다. 환경으로 배출된 유기수은은 생태계의 먹이연쇄과정을 거치면서 고등생물체에 농축되기 때문에 수생 먹이사슬의 높은 위치에 있는 육식

†These authors contributed equally to this work.
*Correspondence to: Myung-Jin Lee, Department of Food and Drug Research, Gyeonggi-Do Institude of health and Environment
Tel: 82-31-250-2570, Fax: 82-31-250-2606
E-mail: lmjin@gg.go.kr

성 어종의 경우 많은 양의 메틸수은이 축적된다[5-6]. 인간이 수은에 노출되는 주요 경로는 식이를 통한 비중이 가장 크며, 그 중 어류 및 어류가공품을 통한 메틸수은 비중이 가장 크다[7]. 메틸수은은 중추신경계와 심혈관계의 주요기관에 손상을 가하는 독성물질로 체내 축적시 뇌, 간, 신장에 축적되는 물질로 알려져 있다[8-10]. 1950년대 일본 미나마타 중독사건은 인간에게서 메틸수은의 중독성이 처음 보고된 사건으로 수은중독의 대표적 사건이다. 국내 메틸수은은 심해성 어류와 다랑어류 및 새치류에 대해 1.0 mg/kg이하로 규제하고 있다.[3] 국제적으로는 FAO/WHO의 국제식품규격위원회(Codex Alimentarius Commission, 이하 Codex)에서 포식성 어류의 메틸수은 가이드라인 수준을 1.0 mg/kg, 일반어류는 0.5 mg/kg으로 설정하고 있으며, 미국식품의약품청(FDA; Food and Drug Administration)에서는 어류 중 메틸수은의 action level을 1.0 mg/kg(wet wt)로 설정하여 관리하고 있다. 일본의 경우 심해성 어류를 제외한 어류 중 총수은 함량을 0.4 mg/kg(wet wt) 이하로 정하고 있으며, 수은함량이 0.4 mg/kg을 초과한 어류는 메틸수은 기준 0.3 mg/kg을 재적용하여 적부를 판정하고 있다. 유럽연합은 포식성 어류를 제외한 일반어류 중 총수은 함량을 0.5 mg/kg, 포식성 어류는 1.0 mg/kg으로 기준을 정하고 있다[11-14].

일생동안 식이섭취로 인해 인체에 축적되어도 안전한 수준을 한주간의 섭취수준으로 표기하고 있는 잠정주간섭취량(PTWI)은[15] 체내 축적과 대사기능에 의한 제거능력간 균형이 고려된 개념으로 중금속과 같이 체내에 축적되는 물질에 적용하고 있다. FAO/WHO 합동 식품첨가물 전문가위원회(JECFA; The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)에서는 2003년 메틸수은의 PTWI를 3.3 μg/kg b.w./week에서 1.6 μg/kg b.w./week로[16], 2010년 총수은의 PTWI를 5 μg/kg b.w./week에서 4 μg/kg b.w./week로 기준이 강화되었다[17]. 2013년 국민건강영양조사[18]에 따르면 우리나라 어패류 1일 평균 섭취량은 71.4 g이며 그중 심해성 어류와 다랑어류 및 새치류의 1일평균 섭취량은 3.8 g으로 2005년 국민건강영양조사를 기초로 한 논문의 어패류 1일 섭취량 52.0 g과 심해성 어류, 다랑어류 및 새치류의 0.5 g에 비하여[19] 증가세를 나타내고 있다. 이러한 추세는 어류가공식품의 주원료로 가다랑어를 많이 사용하기 때문이다. 어류가공품 중 통조림의 경우 품목별 생산량으로 보면 참치가 70%이상으로 가장 높은 품목으로 나타났다[20].

따라서 본 연구에서는 심해성 어류와 다랑어류 및 새치류와 이를 주원료로 사용한 다소비 어류가공품을 수거하여 총수은 및 메틸수은의 오염도 및 잠정주간섭취량을 통계적으로 산출하여 국내 유통되는 수산식품의 안전성 평가를 수행 하고자 하였다.

Materials and Methods

시료

수산물 시료는 식품공전 제8. 검체의 채취 및 취급방법에 따라, 2015년 3월부터 11월 까지 수거하였으며, 경기도내 4대 공영농수산물도매시장에서 유통되고 있는 심해성 어류 41건, 다랑어류 38건, 새치류 22건 등 총 101건을 수거하여 분석하였다. 시료는 냉장상태로 유통되는 것과 냉동상태로 가식부가 절단되어 판매되는 제품으로 나눠 수거되었으며, 시료로 수거된 검체는 가식부인 근육부분만 잘라 균질기에서 1 kg 이상 균질화하여 –20°C에서 보관하며 시료로 사용하였다. 어류가공품 역시 식품공전 검체 채취방법에 따라 2015년 5월에서 11월 까지 경기도내 대형마트에서 다랑어류를 주원료로 하는 통조림 30건, 조미식품 6건, 레토르트 2건, 냉동식품 3건, 건포류 3건등 총 44건을 시료로 사용하였다.

시약 및 표준용액

분석에 사용된 표준원액은 염화메틸수은(methylmercury(II) chloride, Sigma-Aldrich Co., Ltd., St. Louis, MO, USA) 0.1164 g을 톨루엔(toluene, Sigma-Aldrich Co.) 100 mL에 용해시켜 1000 μg/mL로 제조하였고, 표준용액은 표준원액을 톨루엔에 녹여 각각 62.5, 125, 250, 500, 1000 ng/mL로 희석하여 사용하였다. 추출용매로 사용한 L-시스테인 용액은 L-cysteine (L-cysteine hydrochloride monohydrate, Sigma-Aldrich Co.) 1.0 g, 아세트산나트륨(sodium acetate trihydrate, Sigma-Aldrich Co.) 0.8 g, 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous, Sigma-Aldrich Co.) 12.5 g을 증류수 100 mL에 교반하면서 용해시켜, 분석 시 마다 제조하여 사용하였다. 염산 용액은 염산(hydrochloric acid, Sigma-Aldrich Co.)과 증류수를 3:1의 비율로 혼합하여 사용하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 용매는 분석용 특급시약 및 GC (LC) 분석용 등급을 사용하였으며, 증류수는 저항값을 확인하여 내부점검기준에 의해 이상이 없음을 확인한 후 사용하였다.

시료의 전처리

메틸수은 분석을 위한 전처리 방법은 식품공전 제9. 일반시험법 7.1.2.7 메틸수은 시험법을 사용하였다. 균질화한 시료 2 g을 100 mL 원심분리관에 넣고 25% 염화나트륨 용액 10 mL를 첨가하여 진탕한 후, 진한 염산 4 mL, 톨루엔 15 mL 첨가하여 2분간 강하게 흔들어서 추출한 뒤, 3,000 rpm에서 20분간 원심분리기(1236MGR, GYROZEN Co., Daejeon, Korea)로 원심분리하여 톨루엔 층을 125 mL 분액깔대기에 옮겼다(단, 거품발생시 1 mL의 이소프로판올을 첨가). 여기에 25% 염화나트륨 10 mL을 첨가하여 수세한 후, L-시스테인용액 5 mL를 첨가하여 진탕기(MMV-

1000W, EYELA, Tokyo, Japan)로 10분간 강하게 진탕하였다. 10분간 방치한 후 L-시스테인층을 15 mL 원심분리관에 분취하고 여기에 염산용액 4 mL, 톨루엔 5 mL를 첨가하여 1분간 강하게 흔들어 추출하였다. 추출액을 원심분리(2,500 rpm, 5 min)하고 톨루엔층을 분취하여 무수황산나트륨으로 탈수한 후 시험용액으로 하였다.

수은 및 메틸수은 기기분석

수은 분석은 가열기화 금아말감법의 원리로 분석을 하는 수은분석기(MA-3000, Nippon Instruments Corporation, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 균질화한 시료 약 0.1 g을 수은분석기에 연결된 정밀저울에 정밀히 달아 분석하였으며, 150°C에서 60초, 180°C에서 120초로 시료 건조 후, 850°C에서 120초 분해 및 아말감화를 조건으로 하여 분석하였다. 수은 표준용액을 제조하여 외부검량선과 LOD (Limit of Detection, LOQ (Limit of Quantification)를 확인하였으며, 수은 표준용액을 시료에 첨가하여 회수율을 확인하였다.

메틸수은 분석은 기체크로마토그래피 전자포획검출기(GC-μECD, Agilent Technology GC System 7890N, Agilent, Palo Alto, California, USA)를 사용하여 분석하였다. 제조된 표준용액을 외부검량선으로 사용하여 정량하였고, 회수율을 측정하기 위해 표준용액을 각각 희석하여 분석하였다. 메틸수은 분석용 컬럼은 HR-Thermon-HG (15 m × 0.53 mm ID, Shinwa Chem., Kyoto, Japan)을 사용하였으며, 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

통계적 분석 및 위해성 평가

PASW Statistics 14 통계패키지를 사용하여 기술통계량, 상관분석 등 데이터 탐색을 하였으며, 각 어종간 중금속 함량의 차이를 분석하기 위해 일원배치분산분석, 사후검정 등을 실시하였고, 이상점(outlier)과 분포의 특성을 확인하기 위해 상자그림(box plot)을 그려 확인하였다. 식품별 주간섭취량(일일섭취량 × 7)을 산출하기 위해 2013년 국민건강영양조사 원시자료를 다운로드 받아 SAS (Statistical Analysis System) 통계패키지를 활용하여 평균값을 산출하였다. 위해도 평가는 국민건강영양조사 자료에서 산출한 식품별 주간섭취량과 중금속 함량의 평균값을 곱한 후, JFCFA에서 설정한 중금속 주간잠정섭취허용량(PTWI)으로 나눈 뒤 100을 곱하여, 위해도 %로 나타내었다.

Table 1. Analytical condition of MeHg by GC system

Parameters	Conditions
Instument	GC (Agilent 7890A)
Column	ULBON HR-Thermon-Hg (0.53 mm ID × 15 m, Shinwa Chem.)
Detector	Micro electron capture detector (μECD)
Inlet temp.	150°C
Oven temp.	140°C
Detector temp.	160°C
Carrier gas	N_2 (3.5 mL/min)
Injection vol.	1 μL (Splitless)

Result and Discussion

총수은 및 메틸수은 분석법 검토

총수은과 메틸수은은 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ), 회수율(recovery), 직선성(linearity), 재현성(reproducibility)을 ICH(The International Council for Harmonisation)[21] 지침에 따라 확인하여, 식품공전 시험법에 대한 유효성 확인(verification)을 수행한 후 분석하였다.

총수은은 표준용액의 농도범위, 0.001 mg/kg에서 10 mg/kg까지 저농도 및 고농도별 검량선을 각각 작성하여, 직선성의 범위를 확인하였으며 평균 0.999 이상의 상관계수(R^2)값을 나타내었다. 검출한계와 정량한계는 각각 0.0005와 0.0016 mg/kg으로 나타났으며, 회수율은 평균 97.4 ± 2.1% 이상 나타나는 것으로 확인되었다.

메틸수은의 표준용액 검량선은 0.0625 mg/kg에서 기준농도인 1 mg/kg 범위까지 평균 상관계수(R^2) 0.9994 값으로 우수한 직선성을 나타내었다. 검출한계와 정량한계는 각각 0.003과 0.009 mg/kg으로 나타났으며, 회수율은 메틸수은 표준용액을 최종농도가 각각 0.5 mg/kg(저농도), 1.0 mg/kg(기준농도)가 되도록 처리하여 심해성 어류(상어), 다랑어류(눈다랑어), 새치류(황새치)시료에 첨가하여 산출하였고, 결과는 Table 2와 같다. 시료 분석의 결과에서 검출한계 미만은 ND(not detected)처리하였고, 평균값 산출 시 제외하였다.

수산물 중 총수은 및 메틸수은 함량

수산물 101건 중 모든 어종에서 총수은이 검출되었고 메틸수은은 92건의 어종에서 검출되어 91.1%의 검출률을 나타내었다. Table 3의 품목별 총수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 심해성 어류 0.665 ± 0.091 (0.026-2.469), 다랑어류 0.577 ± 0.085 (0.006-2.484), 새치류 1.968 ± 0.505 (0.216-11.908)로 나타났다. 평균값으로 비

Table 2. Recoveries of methylmercury from deep-sea fish, tuna and bill-fish

Samples[1)]	Mean ± SD	
	Low conc. (0.5 mg/kg)	Medium conc. (1 mg/kg)
Tuna	99.7 ± 5.1	95.6 ± 2.4
Bill-fish	93.8 ± 1.7	107.4 ± 3.2
Shark	101.9 ± 2.9	98.9 ± 4.7

[1)]n = 3

Table 3. Total mercury and methylmercury contents by main category (unit: mg/kg)

Name	Sample number	Hg Mean ± SE (min-max)	MeHg Mean ± SE (min-max)	%MeHg Mean ± SE
Deep-sea fish	41	0.665 ± 0.091 (0.026-2.469)	0.252 ± 0.033 (0.066-0.824)	45.2 ± 3.6
Tuna	38	0.577 ± 0.085 (0.006-2.484)	0.218 ± 0.025 (0.082-0.704)	39.6 ± 3.5
Bill-fish	22	1.968 ± 0.505 (0.216-11.908)	0.496 ± 0.057 (0.139-0.904)	35.1 ± 2.8

Table 4. Total mercury and methylmercury contents by sub category (unit: mg/kg)

Name		Sample number	Hg Mean ± SE (min-max)	MeHg Mean ± SE (min-max)	%MeHg Mean ± SE
Deep-sea fish	Shark	17	0.886 ± 0.171 (0.107-2.469)	0.382 ± 0.061 (0.097-0.824)	49.5 ± 4.9
	Inshore hagfish	9	0.661 ± 0.064 (0.365-1.023)	0.206 ± 0.018 (0.130-0.284)	34.4 ± 4.7
	Mabled rockfish	9	0.141 ± 0.019 (0.026-0.211)	0.103 ± 0.008 (0.066-0.117)	66.5 ± 5.9
	Patagonian toothfish	6	0.832 ± 0.255 (0.176-1.784)	0.125 ± 0.009 (0.102-0.159)	28.9 ± 11.1
Tuna	Bigeye tuna	17	0.710 ± 0.161 (0.090-2.484)	0.230 ± 0.043 (0.082-0.704)	42.4 ± 6.1
	Bluefin tuna	10	0.601 ± 0.056 (0.339-0.974)	0.192 ± 0.021 (0.121-0.341)	33.9 ± 4.3
	Yellowfin tuna	6	0.544 ± 0.206 (0.006-1.288)	0.280 ± 0.069 (0.159-0.446)	36.1 ± 3.8
	Skipjack tuna	5	0.116 ± 0.041 (0.044-0.235)	0.110 ± 0.018 (0.092-0.128)	50.7 ± 3.9
Bill-fish	Swordfish	22	1.968 ± 0.505 (0.216-11.908)	0.496 ± 0.057 (0.139-0.904)	35.1 ± 2.8

교했을 때, 새치류, 심해성 어류, 다랑어류 순으로 높았다. 메틸수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 심해성 어류 0.252 ± 0.033 (0.066-0.824), 다랑어류 0.218 ± 0.025 (0.082-0.704), 새치류 0.496 ± 0.057 (0.139-0.904)로 나타나 평균값으로 비교 시 새치류, 심해성 어류, 다랑어류 순으로 높게 나타나, 총수은의 순위와 유사하게 나타났다. 국내 Kim 등[22]의 연구결과와 영국[23], 미국[24]의 연구결과에서 총수은 평균 함량은 심해성 어류 0.39-1.50 mg/kg, 다랑어류 0.24-0.4 mg/kg, 새치류 0.66-1.4 mg/kg로 보고 되었고, 메틸수은 평균 함량은 심해성 어류 0.20-0.90 mg/kg, 다랑어류 0.168-0.22 mg/kg, 새치류 0.149-0.96 mg/kg로 나타나 총수은과 메틸수은 모두 새치류에서 가장 높았다. 그러나 다른 어종의 시료별 함량은 다양하여 어류의 크기, 나이, 부위 등의 개체특성과 상관성이 있을 것으로 판단된다. 총수은 대비 메틸수은의 함량은 평균값으로 심해성 어류 45.2%, 다랑어류 39.6%, 새치류 35.1%로 나타나 총수은 대비 메틸수은 함량은 심해성 어류가 가장 높은 것으로 나타나 Kim 등[19]의 연구결과와 동일한 결과를 보였다.

심해성 어류, 다랑어류 및 새치류의 세부 어종별 총수은 및 메틸수은 함량과 총수은 대비 메틸수은 함량은 Table 4와 같다. 어종별 총수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 상어류 0.886 ± 0.171 (0.107-2.469), 먹장어 0.661 ± 0.064 (0.365-1.023), 쏨뱅이류 0.141 ± 0.019 (0.026-0.211), 비막치어 0.832 ± 0.255 (0.176-1.784), 눈다랑어 0.710 ± 0.161 (0.090-2.484), 참다랑어 0.601 ± 0.056 (0.339-0.974), 황다랑어 0.544 ± 0.206 (0.006-1.288), 가다랑어 0.116 ± 0.041 (0.044-0.235), 황새치 1.968 ± 0.505 (0.216-11.908)로 나타나 황새치가 가장 높았으며, 메틸수은 함량은 상어류 0.382 ± 0.061 (0.097-0.824), 먹장어 0.206 ± 0.018 (0.130-0.284), 쏨뱅이류 0.103 ± 0.008(0.066-0.117), 비막치어 0.125 ± 0.009 (0.102-0.159), 눈다랑어 0.230 ± 0.043 (0.082-0.704), 참다랑어 0.192 ± 0.021 (0.121-0.341), 황다랑어 0.280 ± 0.069 (0.159-0.446), 가다랑어 0.110 ± 0.018 (0.092-0.128), 황새치 0.496 ± 0.057 (0.139-0.904)로 총수은,

메틸수은 함량 모두 황새치가 가장 높은 것으로 나타나 Kim 등[22]의 연구결과와 일치하였다. 또한, Park 등[25]의 결과에서 황새치가 총수은 평균값 1.5 mg/kg, 메틸수은 평균값 0.36 mg/kg으로 나타나 본 연구결과와 유사한 결과를 나타내었다. 총수은 대비 메틸수은의 함량은 평균값으로 상어류 49.5%, 먹장어 34.4%, 쏨뱅이류 66.5%, 비막치어 28.9%, 눈다랑어 42.4%, 참다랑어 33.9%, 황다랑어 36.1%, 가다랑어 50.7%, 황새치 35.1%로 나타나 총수은 대비 메틸수은 함량은 심해성 어류에 속하는 쏨뱅이류가 가장 높은 것으로 나타났다. 식품의약품안전청연구보고서[26]에서도 다랑어류, 새치류의 총수은 및 메틸수은 함량과 총수은에 대한 메틸수은 비율은 평균 41.3%로 본 연구결과인 40.0%와 유사하게 나타났다.

총수은과 메틸수은의 사분위분포를 비교하기 위해 상자그림으로, 어종별 총수은과 메틸수은 결과값 분포를 비교하였다. 눈다랑어, 참다랑어, 황새치, 쏨뱅이류에서 이상치(mild outlier) 및 극단값(extream outlier)이 발견되었으나, 더 많은 시료를 분석할 경우 유사한 값이 모니터링 될 수 있는 가능성이 존재하기에 분석값에서 제외하지 않았다. Fig. 1과 Fig. 2의 상자그림에서 크기(범위)가 작은 것은 결과값의 분포가 집중되어 분산이 크지 않음을 나타내고 있으며, 크기가 큰 것은 결과값이 넓게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 두 값을 비교해볼 때, 총수은은 상어(F1)와 파타고니아이빨고기(F4), 황다랑어(F7), 황새치(F9)에서, 메틸수은은 상어(F1)와 눈다랑어(F5), 황다랑어(F7), 황새치(F9)에서 다른 어종에 비해 결과값의 분포가 넓게 나타났다. 총수은의 파타고니아이빨고기와 메틸수은 함량은 눈다랑어를 제외하고 대체로 총수은과 메틸수은의 분포가 일치한 결과를 나타내고 있다. 상어와 황다랑어, 황새치의 분포가 이렇게 넓게 나타난 것은 개체의 크기, 습성, 생태, 생존환경 및 대사기작 등이 다른 어종들과 달리 다양한 것으로 볼 수 있으며, 이동성에 따른 환경의 영향과 개체의 크기가 결과값 분포의 주요 변수인 것으로 판단된다. 반면 쏨뱅이류와 가다랑어는 총수은과 메틸수은 상자그림 분포에서 모두 중앙에 집중된 결과값을 나타내었는데, 이는 두 어종의 개체 크기가 다른 어종에 비해 상대적으로 작고, 상대적으로 평균수명이 다른 어종에 비해 짧기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

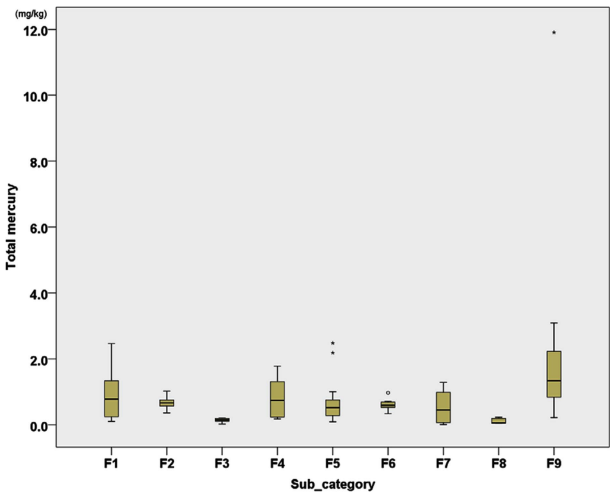

Fig. 1. Box plot of total mercury contents in deep-sea fish, tuna and bill-fish by sub category. The bottom and top of each box indicate 25th (Q1) and 75th (Q3) percentiles, respectively. The center line with in the box indicates the median value. The Bar (T) line indicate the smallest no-outlier observation and the largest non-outlier observation, respectively. ○ , mild outlier (within the range of 1.5 × IQR + Q1 and 1.5 × IQR + Q3), *,extream outlier; F1, shark; F2, inshore hagfish; F3, mabled rockfish; F4, patagonian toothfish; F5, bigeye tuna; F6, bluefin tuna; F7, yellowfin tuna; F8, skipjack tuna; F9, swordfish.

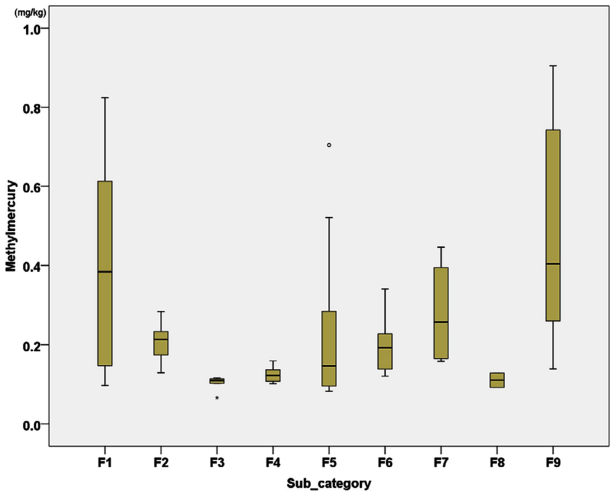

Fig. 2. Box plot of methylmercury contents in deep-sea fish, tuna and bill-fish by sub category. The bottom and top of each box indicate 25th (Q1) and 75th (Q3) percentiles, respectively. The center line with in the box indicates the median value. The Bar (T) line indicate the smallest no-outlier observation and the largest non-outlier observation, respectively. ○ , mild outlier (within the range of 1.5 × IQR + Q1 and 1.5 × IQR + Q3), *,extream outlier; F1, shark; F2, inshore hagfish; F3, mabled rockfish; F4, patagonian toothfish; F5, bigeye tuna; F6, bluefin tuna; F7, yellowfin tuna; F8, skipjack tuna; F9, swordfish.

어류가공품 중 총수은 및 메틸수은 함량

어류가공품 44건에 대한 총수은 및 메틸수은 함량과 총수은 대비 메틸수은 함량은 Table 5와 같다. 다소비 유형인 통조림이 대부분이며, 주 원료는 다랑어류 중 가다랑어가 수거제품의 86%(38건)로 사용되고 있어 어종별 분류는 하지 않았다. Table 5의 유형별 총수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 통조림 0.123 ± 0.014 (0.022-0.349), 조미식품 0.076 ± 0.020 (0.025-0.157), 레토르트 0.132 ± 0.063 (0.068-0.195), 냉동식품 0.196 ± 0.037 (0.129-0.257), 건포류 0.181 ± 0.066 (0.078-0.305)로 나타나

Table 5. Total mercury and methylmercury contents by fishery products (unit: mg/kg)

Nature of Food	Sample number	Hg Mean ± SE (min-max)	MeHg Mean ± SE (min-max)	%MeHg Mean ± SE
Canned Food	30	0.123 ± 0.014 (0.022-0.349)	0.078 ± 0.008 (0.02-0.155)	55.5 ± 4.9
Seasonings	6	0.076 ± 0.020 (0.025-0.157)	0.044 ± 0.011 (0.017-0.09)	62.6 ± 6.3
Retort Food	2	0.132 ± 0.063 (0.068-0.195)	0.061 ± 0.032 (0.029-0.093)	45.1 ± 2.6
Frozen food	3	0.196 ± 0.037 (0.129-0.257)	0.096 ± 0.006 (0.085-0.105)	52.0 ± 8.1
Dried Fish / Shellfish Fillet	3	0.181 ± 0.066 (0.078-0.305)	0.062 ± 0.001 (0.061-0.063)	46.5 ± 18.0

Table 6. Total mercury and methylmercury contents by raw material contents in fishery products (unit: mg/kg)

The content of raw materials (%)	Sample number	Hg Mean ± SE (min-max)	MeHg Mean ± SE (min-max)	%MeHg Mean ± SE
more than 90 ~ below 100	6	0.188 ± 0.034 (0.078-0.305)	0.079 ± 0.008 (0.061-0.105)	49.2 ± 8.9
more than 70 ~ below 90	29	0.123 ± 0.015 (0.022-0.349)	0.075 ± 0.009 (0.020-0.155)	54.2 ± 4.9
below 70%	9	0.095 ± 0.019 (0.025-0.189)	0.055 ± 0.01 (0.017-0.091)	61 ± 5

Dabeka 등[27]에서 다랑어류 통조림 평균값 0.15 mg/kg과 거의 동일한 경향을 보였으나, Kim 등[21]의 다랑어류 통조림 총수은 함량 평균값 0.093 mg/kg과 메틸수은 함량 평균값 0.043 mg/kg에 비하여 약간 높게 나타났다. 총수은의 함량은 평균값으로 비교 시 냉동식품, 건포류, 레토르트, 통조림, 조미식품의 순으로 나타났다. 냉동식품과 건포류는 원료함량 100%이었으며 원료 평균함량이 높을수록 총수은도 높은 것으로 나타나 원료에서 기인한 것으로 추측 할 수 있었다. 메틸수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 통조림 0.078 ± 0.008 (0.02-0.155), 조미식품 0.044 ± 0.011 (0.017-0.09), 레토르트 0.061 ± 0.032 (0.029-0.093), 냉동식품 0.096 ± 0.006 (0.085-0.105), 건포류 0.062 ± 0.001 (0.061-0.063)로 평균값을 비교시 냉동식품, 통조림, 건포류, 레토르트, 조미식품의 순으로 나타나 총수은 함량과 같이 원료 함량에 따라 메틸수은이 가장 높았으며 평균 원료 함량 44%로 가장 낮은 조미식품이 가장 낮은 결과를 나타내었다. 총수은 대비 메틸수은의 함량은 평균값으로 통조림 55.5%, 조미식품 62.6%, 레토르트 45.1%, 냉동식품 52.0%, 건포류 46.5%로 조미식품에서 가장 높은 함량을 나타나 Kim 등[22]의 참치 통조림 총수은 대비 메틸수은 함량 평균값 50.0%와 유사한 경향을 보였다. 원재료 비율에 따른 총수은 및 메틸수은의 함량 및 총수은 대비 메틸수은의 함량을 Table 6에 나타내었다. 총수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 90~100%에서 0.188 ± 0.034 (0.078-0.305), 70~90%에서 0.123 ± 0.015 (0.022-0.349), 70% 미만에서 0.095 ± 0.019 (0.025-0.189)로 확인되었고, 메틸수은 함량(평균 ± 표준오차(최소값-최대값), mg/kg)은 90~100%에서 0.079 ± 0.008 (0.061-0.105), 70~90%에서 0.075 ± 0.009 (0.020-0.155), 70% 미만에서 0.055 ± 0.01 (0.017-0.091)로 나타나 총수은과 메틸수은의 함량은 원재료 비율과 비례하여 나타났다. 이와 같은 결과 로 볼 때 어류가공품에 존재하는 총수은과 메틸수은 또한 원료로부터 기인한다고 판단할 수 있었다. 총수은 대비 메틸수은의 함량은 평균값으로 90~100%에서 49.2%, 70~90%에서 54.2%, 70% 미만에서 61%로 나타났다.

총수은 및 메틸수은 위해성 평가

노출량 산정을 위해 2013년 국민건강영양조사[18] 원시자료를 참고하여 심해성 어류, 다랑어류 및 새치류 중 6개 어종을 통계처리하여 일일 평균 섭취량을 구하였고 총수은 및 메틸수은의 평균함량을 고려하여 JECFA에서 제시한 PTWI 대비 위해도(%)를 산출하여 Table 7과 같이 나타내었다. JECFA에서 설정한 총수은의 PTWI는 4 μg/kg b.w./week이며, 메틸수은은 1.6 μg/kg b.w./week로 본 연구에서 조사된 어종의 주간섭취량과 비교하였을 때 총수은 및 메틸수은의 경우 상어류 0.0191% 및 0.0206%, 장어가 2.8233% 및 2.2007%, 쏨뱅이류가 0.0635% 및 0.1161%, 눈다랑어 1.2430% 및 1.5997%, 가다랑어 0.5423% 및 1.2890%, 그리고 황새치가 0.0243% 및 0.0153%로 나타났다. 황새치는 총수은과 메틸수은의 함량이 가장 높았으나

Table 7. The estimated weekly intake of total mercury and methylmercury from sea fish compared with PTWI set by JECFA

Name	Mean (mg/kg) content of		Daily food intake[1] (g/man/day)	Estimated weekly intake[2] of (μg/kg b.w.[3]/week)		% of PTWI[4] in	
	Hg	MeHg		Hg	MeHg	Hg	MeHg
Shark	0.886	0.382	0.007	0.0008	0.0003	0.0191	0.0206
Inshore hagfish	0.661	0.206	1.385	0.1129	0.0352	2.8233	2.2007
Mabled rockfish	0.141	0.103	0.146	0.0025	0.0019	0.0635	0.1161
Bigeye tuna	0.544	0.280	0.741	0.0497	0.0256	1.2430	1.5997
Skipjack tuna	0.116	0.110	1.516	0.0217	0.0206	0.5423	1.2890
Swordfish	1.968	0.496	0.004	0.0010	0.0002	0.0243	0.0153
Total	4.316	1.577	3.799	0.1886	0.0865	4.7155	5.2414

[1]From the Korea National Health & Nutrition Examination Survey
[2][Mean content of total mercury (or methylmercury) in each food × daily food intake × 7]/56.73(b.w.)
[3]b.w. : bood weight (56.73 kg)
[4]The percentage of the PTWI set by JECFA

일일평균섭취량이 낮아 PTWI %가 낮았으며, 섭취빈도가 가장 많은 장어의 총수은과 메틸수은 PTWI %가 가장 높은 것으로 나타났다. 조사대상 수산물 6종의 섭취량을 통해 산출한 총수은 주간추정섭취량은 0.189 μg/kg b.w./week 이며 JECFA에서 제시하는 총수은 PTWI에 대해 4.72%로 나타났으며, 메틸수은의 주간추정섭취량은 0.087 μg/kg b.w./week로 메틸수은 PTWI에 대해 5.24%로 나타났다. 주 등[28]의 다소비 수산식품을 대상으로 한 총수은 및 메틸수은의 축적 결과 3.57%, 3.34%에 비하여는 약간 높게 나타나 일반 수산물에 비하여 심해성 어류와 다랑어류 및 새치류의 총수은과 메틸수은 함량이 높은 것으로 확인되었다. 그러나 Kim 등[19]의 연구에서 메틸수은 주간섭취량 0.1-5.551%와 유사한 결과로 국내의 심해성 어류, 다랑어류 및 새치류에 대한 노출량이 아직 안전한 수준인 것으로 나타났으나, 수산물과 어류가공품을 통한 정확한 노출량 및 안전성을 평가하기 위해서는 전체 식품군에서 본 연구에서 대상으로한 어종이 차지하는 비율과 수은섭취에 주로 기여하는 식품군도 함께 고려되어야 하며, 세분화된 어종별 일일 섭취량 및 지역별 섭취빈도 등 다양하고 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

국문요약

본 연구의 목적은 경기도 내 유통되고 있는 수산물(심해성 어류, 다랑어류 및 새치류) 및 어류가공품의 총수은 및 메틸수은 오염도를 알아보기 위해 실시하였다. 수산물 101건과 어류가공품 44건을 수거하여 수은분석기 및 가스크로마토그래피 전자포획검출기를 사용하여 분석하였다. 수산물은 모두에서 총수은이 검출되었고 메틸수은은 92건에서 검출되어 91.1%의 검출률을 나타내었다. 총수은과 메틸수은의 함량은 각각 새치류 1.968 ± 0.505, 0.496 ± 0.057 mg/kg, 심해성어류 0.665 ± 0.091, 0.252 ± 0.033 mg/kg, 다랑어류 0.577 ± 0.085, 0.218 ± 0.025 mg/kg순으로 높게 나타났으며, 황새치의 평균값이 총수은은 1.968 mg/kg, 메틸수은은 0.496 mg/kg으로 가장 높았다. 총수은 대비 메틸수은 함량은 심해성 어류인 쏨뱅이류가 66.5%로 가장 높았다. 어류가공품의 총수은 메틸수은함량은 원육함량 100%인 냉동식품이 가장 높았으며 원재료 함량과 비례하여 나타났다. 심해성 어류, 다랑어류 및 새치류를 통한 총수은 및 메틸수은의 주간섭취량은 JECFA에서 설정한 PTWI의 4.72, 5.24%로 조사된 어류를 통한 우리나라 국민들의 노출량은 안전한 것으로 나타났다.

References

1. Ministry of Food and Drug Safety.: Korean Food Code Index 2006-55. Korea, pp. 29 (2015).
2. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries.: Yearbook of Fishery Products Export & Import Statistics. Korea, pp. 348 (2010).
3. Ministry of Food and Drug Safety.: Korean Food Code, Korea, pp. 27 (2015).
4. Craig, P., George, E. and Jenkins, R.: Organometallic compounds in the environment. John Wiley & Sons Ltd, pp. 32-38 (2003).
5. Mason, RP., Reinfelder, JR. and Morel, FM.: Bioaccumulation of mer- cury and methylmercury. *Water Air Soil Poll.* **80**, 915-921 (1995).
6. Jensen, S. and Jernelov, A.: Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* **223**, 753-754 (1969).
7. Ministry of Food and Drug Safety.: Risk profile of methylmercury. Korea. pp. 15 (2010).
8. Ekno, S., Susa, M., Ninomiya, T., Imamura, K. and Kitamura, T.: Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methylmercury poisoning. *J. Neu-*

rol. Sci. **262**, 131-144 (2007).
9. MercuryPoisoned.Com.: Symptoms of mercury chronic poisoning. Available from: http://www.mercurypoisoned.com/symptoms.html. (2015).
10. Clarkson, T.W., Magos, L. and Myers, G.J.: The toxicology of mercury current exposures and clinical manifestations. *J. Med.* **349**, 1731-1737 (2003).
11. Food and Agriculture Organization of the United Nations.: Guideline levels for methylmercury in fish CAC/GL 7-1991. Italy, pp. 1 (1991).
12. Food and Drug Administration.: Fish, shellfish, crustaceans and other aquatic animals-fresh, frozen or processed methyl mercury (CPG 7108.07). Available from: http://www.fda.gov/ora/compliance_ref/cpg/cpgfod/cpg540-600.html. (2007).
13. Japanese Society of Food Sanitation.: Standard method of analysis in food safety regulation. Japan, pp. 2270-2271 (2003).
14. Commission Regulation (EC) No 1881.: Setting maximum levels for certain contaminant in foodstuff. Official Journal of the European Communities. Available from : http://www.fsai.ie/upload-edFiles/Regulation_EC_No_1881_2006.pdf. (2006).
15. World Health Organization.: Dietary exposure assessment of chemicals in food. Switzerland, pp. 16-44 (2008).
16. Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization.: JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES Seventy-second meeting Rome. SUMMARY AND CONCLUSIONS Issued 16th March. JECFA/72/SC, pp. 12-13 (2010).
17. Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization.: JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES Seventy-second meeting Rome. SUMMARY AND CONCLUSIONS Issued 16th March. JECFA/72/SC, pp. 4 (2010).
18. Korea Centers for Disease Control and Prevention.: The sixth Korea National Health and Nutrition Examination Survey(KNHANES). Korea. (2013).
19. Kim J.A., Yuk D.H., Park Y.A., Choi H.J., Kim Y.C. and Kim M.S.: A Study on Total Mercury and Methylmercury in Commercial Tuna, Billfish, and Deep-sea Fish in Seoul Metropolitan City. *Korean J. Food Sci. Technol*, **45**, 376-381 (2013).
20. Ministry of Oceans & Fisheries.: Statistical Yearbook of Oceans & Fisheries. Korea, pp. 295-303 (2015).
21. The International Council for Harmonisation (ICH).: Validation of analytical procedures : text and methodology Q2 (R1). pp. 1-13 (2005).
22. Kim H.Y., Chung S.Y., Sho Y.S., Oh G.S., Park S.S., Suh J.H., Lee E.J., Lee Y.D., Choi W.J., Eom J.Y., Song M.S., Lee J.O. and Woo G.J.: The Study on the Methylmercury Analysis and the Monitoring of Total Mercury and Methylmercury in Fish. *Korean J. Food Sci. Technol*, **37**, 882-888 (2005).
23. Knowles, T., Farrington, D. and Kestin, S.: Mercury in UK imported fish and shellfish and UK-farmed fish and their products. *Food Addit. Contam.* **20**, 813-818 (2003).
24. Food and Drug Administration.: Mercury Levels in Commercial Fish and Shellfish (1990-2010). Available from: http://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm115644.htm. (2014).
25. Park J.S., Jung S.Y., Son Y.J., Choi S.J., Kim M.S., Kim J.G., Park S.H., Lee S.M., Chae Y.Z. and Kim M.Y.: Monitoring of Total Mercury, Methylmercury and Ethylmercury in Fish and Fishery Products Sold in Seoul, Korea. *Food Addit. Contam.* B **4**, 268-274 (2011).
26. Lee J.O., Oh K.S., Sho Y.S., Park S.S., Suh J.H., Lee E.J., Lee Y.D., Choo M.H., Song M.S. and Woo G.J.: The monitoring of total mercury and methylmercury in fish. *Annu. Rep. KFDA*, **9**, 147-150 (2005).
27. Dabeka, R., McKenzie, A., Forsyth, D. and Conacher, H.: Survey of total mercury in some edible fish and shellfish species collected in Canada in 2002. *Food Addit. Contam.* **21**, 434-440 (2004).
28. Joo H.J., Noh M.J., Yoo J.H., Jang Y.M., Park J.S., Kang M.H. and Kim M.H.: Monitoring Total Mercury and Methylmercury in Commonly Consumed Aquatic Foods. *Korean J. Food Sci. Technol.* **42**, 269-276 (2010).