Kor. J. Food Hygiene 6(2), 83-87(1991)

市販 肉類中의 Tetracycline系 抗生物質 殘留量과 加熱分解에 關한 硏究

배기철 · 이영근

부산직할시 보건환경연구원

Studies on the Content and Heat Decomposition of Residual Tetracyclines in Meats on the Market

Ki-Chul Bae and Young-Guen Lee

Public Health & Environment Institute of Pusan

ABSTRACT－Beef, pork and chicken on the market were analyzed for determination of tetracyclines residue and decomposition of tetracyclines by heating were studied.

The content of oxytetracycline was trace in chicken A, 0.09 mg/kg in C and trace in beef C, pork A and B, but in the other samples was not detected oxytetracycline.

Chlortetracycline residue was 0.14, 0.02 and 0.01 mg/kg in chicken A, C and beef B respectively.

In HPLC analysis, two peaks of 8.1 and 9.0 min of retention time were found from beef and pork and expected to be component of meat, and because of same retention time, the one of 9.0 min interrupted determination of tetracycline.

But those were not found in chicken, therefore the residue was 0.01 mg/kg in sample A.

The residue were degradated rapidly by heating of roast, but slightly by that of boiling.

Keywords□Beef, Pork, Chicken, Tetracycline.

近來 家畜의 疾病 豫防 및 治療, 成長促進을 위하여 抗生物質 사용이 일반화 되어 있으며, 육류의 輸送 및 貯藏時에도 tetracycline 系 抗生物質을 保存料로 사용하고 있어 이에 대한 衛生上의 問題가 제기되고 있다.

抗生物質은 일반적으로 蛋白質 合成을 沮害 抗菌效果를 나타내는 것으로[1,2] 알려져 있으며, 특히 tetracycline系 抗生物質은 人間의 成長發育 沮害, 骨格形成 不全, 免疫能 減少 등의 問題 때문에 육류중의 殘留量에 대한 關心이 커지고 있다.

따라서 이러한 抗生物質의 육류중 殘留量을 調査하고자 일반인들이 자주 먹는 쇠고기, 돼지고기 및 닭고기를 市中에서 購入하여 tetracycline(TC), oxytetracycline(OTC), chlortetracycline(CTC)의 殘留量을 調査하였으며, 또한 육류중의 殘留抗生物質이 調理加熱에 의한 分解程度를 調査하기 위하여 加熱方法과 加熱時間을 달리하여 實驗한 結果를 報告하고자 한다.

Received for publication 15 May, 1991 Reprint request: Public Health & Environment Institute of Pusan

材料 및 方法

材料－90年 6～8月에 市販中인 쇠고기, 돼지고기 및 닭고기를 採取場所를 달리하여 각각 3個 試料씩 購入하여 實驗材料로 하였다.

試藥－1) 標準品 : tetracycline 염산염(850 μg/mg), oxytetracycline(756 μg/mg) 및 chlortetracycline 염산염(780 μg/mg)를 (株) 순천당 제약에서 寄贈

받아 사용하였다.

2) TC 標準液 : 적당량의 TC標準品을 少量의 50% 메탄올 용액을 加해서 용해하고 1 M 이미다졸 緩衝液-메탄올(60 : 40)으로 稀釈하여 500 μg/ml의 標準原液으로 조제하였다.

3) OTC 標準液 : 적당량의 OTC 標準品을 TC 標準液調製와 같은 方法으로 조제하였다.

4) CTC 標準液 : 적당량의 CTC標準品을 TC 標準液調製와 같은 방법으로 조제하였다.

5) 0.1 M EDTA 含有 McIlvaine 緩衝液(pH 5.5) : 0.1 M 구연산 용액에 0.2 M 인산나트륨 용액을 加해서 pH를 조정 후, EDTA 농도가 0.1 M 되도록 EDTA를 加해 용해하고 pH가 5.5인 것을 確認하였다.

6) 1 M 이미다졸 緩衝液 : 이미다졸 68.08 g, 초산마그네슘 10.72 g 및 EDTA 0.37 g을 약 800 ml의 증류수에 용해하고, 초산을 加하여 pH를 7.2에 조정 후 다시 증류수를 加해서 全量을 1 l로 하였다.

7) 抽出用溶液 : 0.1 M EDTA 含有 McIlvaine 緩衝液(pH 5.5)과 에탄올을 3 : 7의 比率로 使用時 混合하였다.

Sep-pak C18 cartridge : Waters社, 使用前에 미리 메탄올 10 ml, 5% EDTA 수용액 및 증류수 10 ml을 순서대로 通過시킨 것을 사용하였다.

試驗溶液의 調製－1) 市販 육류의 試驗溶液 調製 : 각 試料 20 g을 homogenizer에 取하고, 抽出用溶液 70 ml을 加한 후 摩碎하였다. 이것을 減壓濾過하고 濾液을 500 ml 농축 플라스크에 넣었다. 濾紙上의 殘留物은 抽出溶液液 20 ml로 씻고 洗液은 抽出液에 合하였다. 이 抽出液을 Turbo Vap evaporator(Zymark社)에서 5 ml로 농축하고 증류수 20 ml을 이용하여 50 ml 원심관에 옮기고 석유 에테르 20 ml로 脫脂한 후 sep-pak C18에 通過시켰다. Sep-pak C18은 증류수 10 ml로 씻고 TCs를 메탄올 10 ml 溶出하여 溶媒는 Turbo Vap evaporator로써 제거하고 殘留物은 1 M 이미다졸 緩衝液-메탄올(60 : 40) 3 ml에 용해하고 HPLC용 試驗溶液으로 하였다.

2) 加熱實驗의 試驗溶液 調製 : 市販 육류의 HPLC 분석에서 TCs가 殘留되어 있지 않은 닭고기 1種(B 試料)을 選擇하여 이에 TC, OTC, CTC가 각각 2 mg/kg 함유 하도 homogenizer에서 혼합한후 15등분하여 이 중 5등분을 polypropylene film 봉지에 각각 담고 密封하여 끓은 물에 넣어 5, 10, 15, 20, 25分間씩 煮沸한後 煮沸에 의한 加熱實驗用 試料로 하였으며 또 다른 5등분은 각각의 fan에 담아 5, 10, 15, 20, 25分間씩 각각 가스직화열에 加熱하였으며, 나머지 5등분은 전자오븐에서 2, 4, 6, 8, 10分間씩 중간 程度의 세기에서 加熱하였다. 모든 試料들은 前述한 市販 육류의 試驗溶液調製와 동일하게 처리하여 HPLC용 試驗溶液으로 하였다.

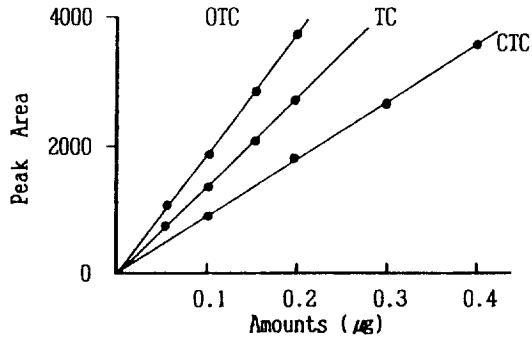


Fig. 1. Calibration curves of tetracyclines.

HPLC에 의한 分析－고속액체 크로마토그라피는 Waters 244, U6K injector, -Bondapak C18 칼럼 螢光檢出器(Waters model 420-AC, Ex.＝380 nm, Em.＝520 nm)을 사용하였다.

分析條件은 移動相 : 1 M 이미다졸 緩衝液-메탄올(60 : 40), 流速 : 1.0 ml/min., 注入量 : 25 μl이었다.

結果 및 考察

Tetracycline系 抗生物質 標準液을 TC 및 OTC 0.05～0.2 μg, CTC는 0.1～0.4 μg 注入 時 各 標準物質의 peak 面積과 注入量과의 관계에서 Fig. 1과 같은 檢量線을 얻었다.

市販肉類 中의 tetracycline系 抗生物質 殘留量－市販 쇠고기, 돼지고기, 닭고기 中에 殘留하는 tetracycline系 抗生物質을 HPLC로 분석한 chromatogram은 Fig. 2～4와 같다.

여기에서 나타난 바와 같이 OTC는 7.4分에, TC는 9.0分에서, 그리고 CTC는 20分을 경과하여 檢出되어 각 물질들간의 分離는 뚜렷하였으나 Fig. 2와 3의 8.1과 9.0分에서 나타나는 2개의 peak가 쇠고기 및 돼지고기의 모든 試料에서 동일하게 나타나므로서, 육류 자체에서 由來된 물질들의 peak인 것으로 推定되었으며 특히 9.0分의 peak는 TC의 peak와 重

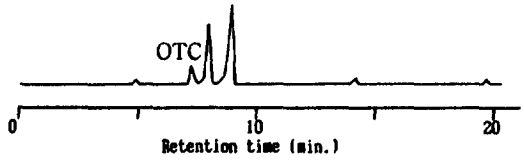


Fig. 2. HPLC chromatogram of sample solution prepared from a pork.

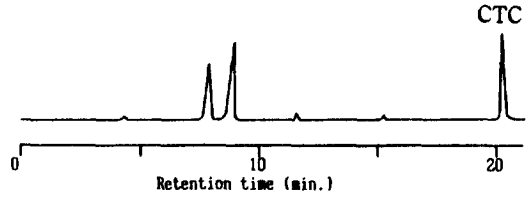


Fig. 3. HPLC chromatogram of sample solution prepared from a beef.

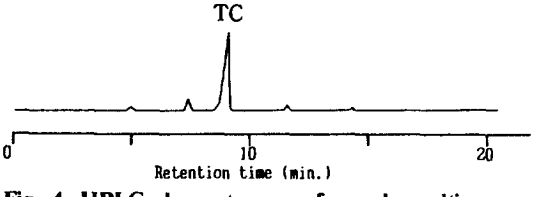


Fig. 4. HPLC chromatogram of sample soultion prepared from a chicken.

複되어 TC殘留量 결정을 妨害하였다. 그러나 닭고기의 9.0分 peak는 3개 試料 中 1개 試料에서만 檢出되어 육류 自體에서 由來된 物質의 妨害는 없는 것으로 판단되었다.

市販 육류 3종 中에 함유된 tetracycline系 抗生物質(TCs)의 殘留量을 분석한 結果는 Table 1과 같다. 前述한 바와 같이 TC는 닭고기에서만 확인 가능하였으며 3개 試料 中 A試料에서만 0.01 mg/kg 檢出되었으며 OTC는 돼지고기 A 및 닭고기 C에서

Table 1. Content of tetracyclines in experimental meats (mg/kg)

Antibiotics	Beef			Pork			Chiken		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
TC	–	–	–	–	–	–	0.01	ND	ND
OTC	ND	ND	tr.	0.01	tr.	ND	tr.	ND	0.09
CTC	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.14	ND	0.02

ND: Not Detected, tr.: trace is less than 0.01
TC: Tetracycline, OTC: Oxytetracycline
CTC: Chlortetracycline

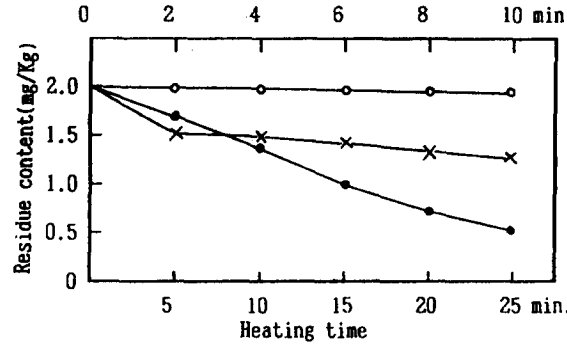


Fig. 5. Decomposition of tetracycline (TC) in chicken by heating treatment. —○—: Boiling —●—: Roasting, —×—: Microwave oven

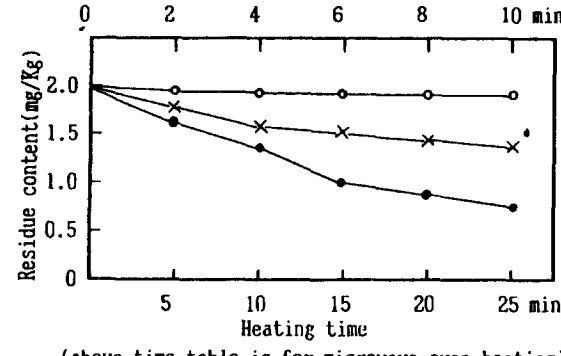
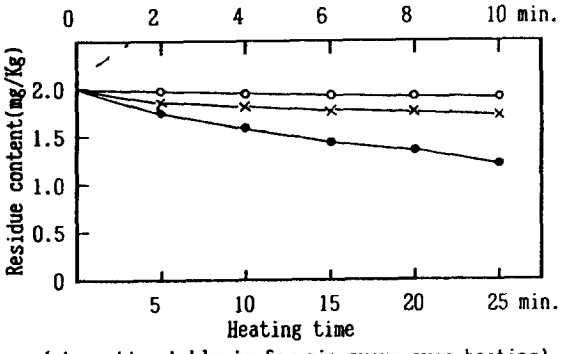


Fig. 6. Decomposition of oxytetracycline (OTC) in chicken by heating treatment. —○—: Boiling —●—: Roasting, —×—: Microwave oven

각각 0.01 및 0.09 mg/kg이 檢出되고 쇠고기 3개 試料를 포함하는 나머지 試料에서는 흔적 또는 檢出되지 않았으며, CTC는 쇠고기 B, 닭고기 A 및 B에서 0.01, 0.14 및 0.02 mg/kg이 殘留되어 있었다.

한편 Kart 등[3,4]은 動物成長刺戟 및 細菌性 傳染病 豫防의 목적으로 家畜飼料에 OTC를 添加하고 있다고 하였으나 本 實驗結果에서의 OTC 殘留量은 微量이거나 檢出되지 않아 비교적 양호한 結果이었다. 이러한 結果는 保健社會部에서 規制하고 있는 OTC와 CTC의 殘留基準[5]에도 훨씬 못 미치는 수준이어서 衛生上 문제는 없는 것으로 판단되었지만 TC에 관한 規格基準은 制定되어 있지 않을 뿐더러 쇠고기와 돼지고기에서의 TC 確認이 불가능하여 이에 관한 衛生的 判斷은 하지 못하였다.

加熱에 의한 tetracycline系 抗生物質(TCs)의 분해



(above time table is for microwave oven heating)

Fig. 7. Decomposition of chlortetracycline (CTC) in chicken by heating treatment. —○—: Boiling —●—: Roasting, —×—: Microwave oven

—選別된 닭고기에 일정량의 각 TCs를 人爲的으로 添加하고 加熱方法과 時間을 달리 처리한 후 TCs의 殘留量을 조사한 結果를 Fig. 5~7에 나타내었다.

이 結果에서 나타난 바와 같이 加熱方法에 의한 抗生物質의 分解程度는 200℃ 程度의 굽기에서 가장 심한 分解·減少를 나타냈으며, 100℃ 煮沸에서는 극히 微少하였다. 굽기보다 낮은 溫度로 推定되는 전자오븐에 의한 加熱은 굽기보다 分解程度가 덜 하였다.

또한 加熱時間의 경과에 따라 漸次的인 분해량의 增加를 보였으며 加熱方法間의 優劣의 순서에는 변함이 없었다.

抗生物質의 分解減少에 대하여 李 등[6]은 55℃에서 6個月間 貯藏時 14~16% 程度 力價가 감소되었다고 報告한 바 있다. 本 實驗에서는 비록 短時間이나 高溫에서 加熱하므로서 TC 및 OTC의 경우 約 200℃ 굽기에서 25分間 加熱 時 50% 以上의 감소량을 보였으며, CTC는 26%정도 감소되어 TC 및 OTC 보다 耐熱性이 높은 것이 確認되었다. 또한 本 實驗結果을 力價로서 측정하였다면 加熱에 의한 감소량은 더욱 높을 것으로 推定되었다.

문헌(7)에 의하면 TC의 分解溫度는 170~175℃, OTC는 181~182℃, CTC는 210℃이지만, 100℃의 煮沸에서도 微微하지만 分解가 일어난 것은 육류 자체내의 酸化促進物質들에 의한 酸化分解일 것으로 推測되었으며, 각 抗生物質의 分解溫度와 實驗結果의 傾向이 거의 一致한 것으로 나타났다.

加熱에 의한 抗生物質 殘留量의 減少效果는 認定되었으나 가장 減少效果가 큰 굽기의 경우 10分 以後로 경과시 심하게 타므로서 營養的 損失은 물론 탄 물질에 의한 發癌의 가능성도 있으므로 차후 적절한 調理時間과 보다 효과적인 감소방법에 대한 檢討가 있어야할 것으로 思料된다.

국문요약

육류 중의 tetracycline계 抗生物質의 殘留量을 조사하기 위하여 市販 中인 쇠고기, 돼지고기, 닭고기 3種을 각각 3개시료씩 購入하여 tetracycline(TC), oxytetracycline(OTC), chlortetracycline(CTC)의 殘留量을 분석하였으며, 아울러 殘留 抗生物質의 調理加熱에 의한 分解減少量을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 市販 육류 중의 OTC 및 CTC 殘留量 : OTC殘留量은 닭고기의 경우 A시료에서 흔적정도, B시료에서 不檢出, C시료에서는 0.09 mg/kg이 檢出되었다. 쇠고기 3개 시료에서는 C시료에서만, 돼지고기는 A 및 B에서 흔적 정도로 檢出되었다. CTC은 닭고기 A, C시료에서 0.14, 0.02 mg/kg으로 각각 檢出되었으며, 쇠고기와 돼지고기의 경우에는 쇠고기 B에서만 0.01 mg/kg의 殘留量이 확인되었다.

2. TC 殘留量 : 쇠고기와 돼지고기의 TC 분석에는 육류 자체에서 由來된 成分의 peak와 TC의 peak가 重複되어 殘留量의 판단을 방해하였으나, 닭고기에서는 이러한 妨害成分이 없었으며 3개 중 A시료에서만 0.01 mg/kg의 殘留量이 檢出되었다.

3. 加熱方法別 抗生物質의 분해정도 : 가장 고온가열인 굽기에서, 특히 TC 및 OTC의 분해가 많았으며, 저온가열이 煮沸에서는 微量의 분해가 일어났다.

4. 加熱時間에 따른 분해정도 : 煮沸에서는 상당시간이 경과하여도 微量의 분해가 있었으나, 굽기에서는 시간경과에 따라 분해량의 현저한 증가를 보였다. 굽기와 같은 調理効果를 가진 전자오븐 가열에서는 덜 분해되었다. 가열에 대한 각 抗生物質의 耐熱性은 CTC>OTC>TC의 順으로 나타났다.

참고문헌

1. Briggs Michael and Maxine Briggs: The Chemistry and Metabolism of Drugs and Toxins, p. 241 (1974).
2. 생물화학 교재 편찬위원회편 : 생물화학, p. 111, 박영출판사(1974).
3. Katz, Stanley E. and Carol A. Fassbender: Flurometric Determination of Oxytetracycline in Premixes. J.A.O.C., **56**, 17 (1973).
4. Katz, Stanley E., et. al.:Oxytetracycline Residues in Milk Following Intramammary Infusion. J.A.O.A.C., **56**, 706 (1973).
5. 保健社會部 : 항생물질 등의 잔류허용 기준, 고시 제 89-67호(1989).
6. 李仁宰, 玉致石, 姜信晶, 趙柄逸, 徐延順, 金京姬, 崔乘箕 : 항생물질 의약품 안정성에 관한 연구. 국립보건원보 제 24권, p. 669-676(1987).
7. Susan Budavari, Maryadela J. O'Neil, Ann Smith, and Patrica E. Heckelman: The Merk Index 11th Ed., p. 339, 1103, 1449, MERK & Co., Inc. U.S.A. (1989).