

서울지역 유통 건어물의 이산화황 모니터링(2006~2008)

한약재 검사팀

윤용태 · 조태희 · 박애숙 · 양동주 · 한기영 · 김복순 · 최병현

The Contents of Sulfur Dioxide in Dried Marine Products in Seoul(2006~2008)

Herb Medicine Inspection Team

**Yong-tae Yoon, Tae-hee Cho, Ae-sook Park, Dong-joo Yang,
Ki-young Han, Bog-soon Kim and Byung-hyun Choi**

Abstract

This study was conducted to investigate the content of sulfur dioxide in 6,171 dried marine products purchased in Seoul over the last three years(2006~2008). The sulfur dioxide contents of the samples were determined using the Zn powder reduction method and the Monnier-Williams's modified method. Twelve(0.58%) of 2,068 products from 2006 contained over 0.03 g/kg of SO₂, while one(0.05%) of 1,980 products from 2007 and one(0.05%) of 2,123 products from 2008 contained greater 0.03 g/kg of SO₂. Of the 12 samples containing greater than 0.03 g/kg of SO₂ in 2006, 11 were dried shrimp imported from China and 1 was dried shrimp imported from North Korea. Additionally, the concentrations of SO₂ in these 12 samples ranged from 0.08 g/kg to 0.21 g/kg. The one sample found to be over the limit in 2007 was imported dried shrimp from China, which contained 0.11 g/kg SO₂. The one sample found to be over the limit in 2008 was dried shrimp from North Korea, which contained 0.10 g/kg SO₂. Sulfites are commonly used to store dried shrimp, filefish meat, and dried squid for long periods because they prevent the formation of black spots and decay. The average recoveries from dried shrimp spiked with 30 mg/kg and 100 mg/kg of sulfur dioxide were 81.3% and 96.3% respectively. Taken together, these findings indicate that constant monitoring of the contents of sulfur dioxide in dried marine products should be conducted.

Key words : sulfur dioxide, dried marine products

서론

인구 증가와 식생활의 다양화, 고급화로 최근에는 서구패턴의 지방질이 많은 육류보다는 양질의 동물성 단백질 공급원으로서 인간의 수명과 관련이 많은 수산물에 대한 수요가 증가하고 있다(1~4). 어류 등의 해산물은 많은 수분함량과 자체 내 함유하고 있는 부패세균이 많아 상하기 쉬워 보존효과를 높이기 위해 방법이 비교적 간편하고 저장기간이 긴 건조방법을 많이 이용하고 있다(1, 5, 6).

현재 식품에 사용 되는 건조법으로는 천일건조법(sun drying), 열풍건조법(hot-air drying), 진공건조법(vacuum drying), 배건법(roast drying), 동결건조법(freeze drying), 냉풍건조법(cold-air drying), 자연 동건법(natural dehydration) 등이 있다. 이 중에서 태양열과 풍력에 의해 건조하는 천일건조법은 간편, 대량처리, 특별한 설비가 필요 없어 부가가치가 높은 장점을 가지고 있지만 일기가 나쁘면 처리할 수가 없고 건조 중에 착색, 퇴색, 산화 등의 화학적 변화와 효소에 의한 분해 등을 받기 쉽다(2, 6). 이러한 가공, 저장 중에 변색되는 과정을 갈변이라 하며 이미, 이취 발생, 비타민의 손실을 가져 올 수 있다. Polyphenoloxidase에 의한 효소적 갈변반응은 효소의 불활성화, 산소의 제거, 기질의 제거 및 변화, 아황산과 같은 환원성 물질의 첨가 등으로 억제할 수 있다. 아황산가스처리법은 아황산가스를 노출, 흡수시켜 주는 방법으로, 비용이 적게 드나 건조식품에 흡수되는 아황산가스의 농도를 조절할 수 없는 단점을 가지고 있다(7~12).

아황산염류는 우리 몸에서 sulfites oxidase에 의해 황산염으로 산화되며, 하루 2.5 g 정도는 소변으로 배설되는데 최근에는 샐러드용 채소나 건어물과 같은 소비 직전의 식품에 남용하게 되어 아황산에 민감한 스테로이드제제를 투여하는 기관지 천식환자에게 문제가 될 수 있다. 따라서 FAO/WHO에서는 1일 섭취량을 아황산으로서 0.7 mg/kg body weight로 규정하여 GRAS(Generally Recognized As Safe)목록에 표시하고, 미국에서는 아황산염을 10 ppm 이상 함유하는 식품에는 잔류량의 표시를 의무화하고 있다(13). 우리나라

에서도 식품첨가물공전에는 무수아황산(sulfur dioxide), 메타중아황산나트륨(sodium metabisulfite), 메타중아황산칼륨(potassium metabisulfite), 산성아황산나트륨(sodium bisulfite), 아황산나트륨(sodium sulfite), 무수아황산나트륨(sodium sulfite anhydrous), 차아황산나트륨(sodium hydrosulfite) 6종이 표백제, 합성보존료 또는 산화방지제로 지정 고시되어 각각의 사용기준이 명시되어 있으며, 식품공전에서는 건포류의 규격기준을 이산화황(SO₂)으로서 0.03 g/kg 미만으로 규정하고 있다(14, 15).

본 연구에서는 우리나라 대표적인 건어물 도매시장인 중부시장과 강북지역에서 유통되고 있는 국내산 및 수입산 건어물의 이산화황 잔류량을 2006에서 2008년까지 3년간의 분석 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시험재료 및 시약

1) 시험재료

2006과 2007년에는 중부시장 내에 유통되고 있는 건어물 4,048건, 2008년에는 2,123건을 중부시장 뿐 만 아니라 경동시장, 대형마트로 구입처를 확대하여 검사를 실시하였다.

2) 시약

- Zinc powder
(Kanto Chemical Co. Inc., Japan)
- Lead acetate standard test paper
(Tokyo Roshi Kaishi LTD., Japan)
- Sodium hydrogen sulfite(Junsei, Japan)

2. 시험방법

식품공전의 아황산, 차아황산 및 그 염류의 시험법을 따랐으며, 아연분말 환원법에 의한 정성시험을 거쳐 모니어-윌리엄스 변법으로 정량하였다(15). 아연분말환원법은 검체 2g을 정량하여 증류수 10 mL를 넣은 100 mL 삼각 플라스크에 넣

어 진탕하고 아연 분말 1~2 g, 물로 희석한 염산 (1+1) 5 mL를 가한 후, 초산 납지가 부착된 실리 콘 마개를 막고 약 10분 이상 실온에서 방치한다. 아연분말환원법에서 아황산염이 있는 것으로 확인 된 경우 모니어-윌리엄스 변법으로 정량하고 아래 공식에 따라 이산화황의 량을 산출하였다.

$$\begin{aligned} \text{이산화황(mg/kg)} &= 320 \times V \times F/S \\ V &= 0.01 \text{ N NaOH Sol.의 소비량(mL)} \\ F &= 0.01 \text{ N NaOH Sol.의 역가} \\ S &= \text{검체의 량(g)} \end{aligned}$$

3) 회수율

이산화황이 검출되지 않은 건새우 50 g에 아황 산수소나트륨(NaHSO₃, Junsei, Japan)을 SO₂

로 30 mg/kg, 100 mg/kg이 되도록 표준용액을 첨가하여 모니어-윌리엄스 변법에 따라 실험을 행 하고 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

건새우를 이용한 검사방법에 대한 회수율은(표 1) 30 mg/kg, 100 mg/kg의 농도에서 김 등(16)의 결과와 비슷한 81.3~96.3%를 나타냈으며, 첨가하는 표준품의 농도가 높을수록 높은 회수율을 보이는 것을 확인하였다.

2006년부터 2008년까지 이산화황 함량을 검사한 6,171건의 건어물의 내역은 표 2와 같다.

건오징어가 1,574건으로 가장 많았고 다음이 건

Table 1. Recoveries of sulfur dioxide added to dried shrimp

Added SO ₂ (mg/kg)	Found SO ₂ (mg/kg)	Recovery(%)
30	24.4 ± 1.3 ¹⁾	81.3 ± 4.3
100	96.3 ± 3.7	96.3 ± 3.7

¹⁾ Mean ± SD(n=5).

Table 2. Summary of dried marine products monitored in 2006~2008

Products	Number of samples(No. of sample violative)			
	2006	2007	2008	Total
Slices of dried cuttlefish	448 (-)	631 (-)	495 (-)	1,574 (-)
Dried shrimp	564(12)	388 (1)	363 (1)	1,315(14)
Slices of dried pollack	281 (-)	302 (-)	448 (-)	1,031 (-)
Dried filefish	427 (-)	304 (-)	273 (-)	1,004 (-)
Dried anchovy	82 (-)	92 (-)	171 (-)	345 (-)
Sea mussel meat	133 (-)	75 (-)	102 (-)	310 (-)
Japanese icefish	48 (-)	44 (-)	69 (-)	161 (-)
Shellfish meat	9 (-)	29 (-)	64 (-)	102 (-)
Beka squid	2 (-)	24 (-)	48 (-)	74 (-)
Others	74 (-)	91 (-)	90 (-)	255 (-)
Total	2,068(12)	1,980(1)	2,123(1)	6,171(14)

새우 1,315건, 건취포 1,004건, 건명태 1,031건 건멸치 345건, 건홍합 310건, 방어포 161건, 건조개 살 102건, 건꿀뚜기 74건, 기타건포 255건이었다.

최근 3년 동안 검사한 결과를 살펴보면 전체 6,171건 중 건새우 14건에서만 건어물의 이산화황 기준인 0.03 g/kg 미만을 초과하여 검출되어 부적률이 0.23%였으며 건새우를 제외한 건어물에서는 기준을 초과한 것은 한 건도 없었다. 이는 합 등(8)이 1999년 조사 보고한 건어물 중 부적률 0.29%와 비슷한 결과를 나타냈으며, 김 등(16)이 보고한 2003년부터 2005년까지의 평균 부적률 0.48%보다는 낮았다. 2006년에는 2,068건을 검사하여 12건이 기준을 초과하여 0.58% 부적률을 나타내었으며 2007년과 2008년은 1,980건, 2,123건을 검사한 결과 매년 1건이 기준을 초과하여 부적률은 0.05%이었다.

2006년 기준을 초과한 12건의 건새우는 중국산 11건과 북한산 1건이었으며, 이산화황 검출량은 평균 0.15 g/kg, 검출범위는 0.08~0.21 g/kg이었다. 2007년에는 중국산 건새우 1건에서 0.11 g/kg, 2008년에는 북한산 건새우 1건에서 0.10 g/kg의 이산화황이 검출되어 최근 3년 동안 기준

을 초과한 건어물은 모두 수입산이었고 국내산은 1건도 없었다. 또한 2003년부터 2005년까지 건새우의 부적률은 전체 부적률의 87.5%였으며 (16), 2006년부터 2008년까지는 건새우에서만 부적률이 나타나서 건새우에 대한 집중적인 관리가 필요할 것으로 생각된다. 이는 새우가 가진 특성 때문으로 새우 자체가 가지고 있는 체내 효소인 polyphenol oxidase의 작용으로 흑색 반점(black spot)이 생성되는 것을 방지하고, 보관 기간을 연장하기 위해 아황산염류의 사용이 상용화되어 있기 때문이다. 아황산염류 잔류 문제에서는 새우의 품종이나 새우 크기가 잔류량에는 영향이 없는 것으로 보고되어 있다(5, 8, 17).

김 등(16)이 보고한 2003년부터 2005년까지의 결과와 2006년부터 2008년까지의 결과를 종합하여 연도별 검사건수와 부적건수를 살펴보면(그림 1), 매년 평균 2,000여건의 건어물을 검사하여 2003년 0.2% 부적률을 보인 이후 2004년부터 2006년까지 0.5% 이상되던 부적률이 2007년과 2008년에는 현저히 감소하여 0.05%로 떨어진 것은 수입단계에서 수입산 건새우의 품질관리가 강화되고 또한 지속적인 감시의 결과로 판단된다.

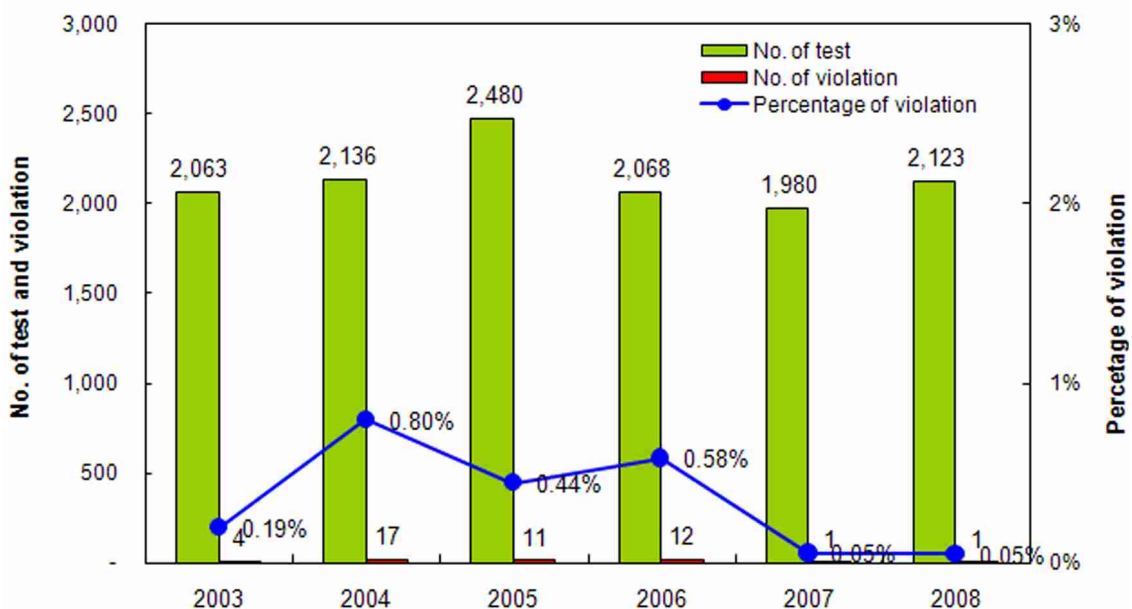


Fig. 1. Annual result of sulfur dioxide in dried marine products.

따라서 서울지역 유통 건어물의 이산화황 부적률이 최근 2년 간 급격히 감소하여 시민에게 비교적 안전한 건어물이 공급되고 있다고 볼 수는 있으나, 2007년, 2008년에 수입산 건새우에서 각각 1건의 부적합 제품이 검출되고 있으므로 서울지역 유통 건어물 중의 이산화황 함량에 대한 모니터링은 앞으로도 필요하며, 모니터링 수요의 적절성을 판단할 때는 비용편익을 고려하여 최소한으로 하는 것이 타당하며 부적다발 품목에 대한 집중검사가 필요하다고 생각된다.

결 론

서울시내 유통 건어물에 대한 최근 3년간 아황산염류 함량을 조사한 결과 2006년에는 2,068건을 검사하여 12건이 기준을 초과하여 0.58% 부적률을 나타내었으며, 2007년과 2008년은 각각 1,980건, 2,123건을 검사한 결과, 매년 1건이 기준을 초과하여 부적률은 0.05%였다. 이산화황에 대한 평균 회수율은 30 mg/kg, 100 mg/kg의 농도에서 측정결과 $81.3 \pm 4.3\%$, $96.3 \pm 3.7\%$ 로서 비교적 양호하였으며, 2006년 기준을 초과한 12건의 건새우는 중국산 11건과 북한산 1건, 이산화황 검출량은 평균 0.15 g/kg, 검출범위는 0.08~0.21 g/kg이었다. 2007년에는 중국산 건새우 1건에서 0.11 g/kg, 2008년에는 북한산 건새우 1건에서 0.10 g/kg의 이산화황이 검출되어, 최근 3년 동안 기준을 초과한 건어물은 모두 수입산이었고 국내산 건새우는 1건도 없었다. 그러나 기준초과 품목이 모두 건새우로 이에 대한 집중적인 관리가 필요할 것으로 생각되며, 2007년 이후 부적률이 급격히 감소하고는 있지만 매년 기준을 초과한 제품이 검출되고 있으므로, 안전한 건어물의 공급을 위해서는 이산화황 함량에 대한 지속적인 모니터링이 필요하며, 모니터링 수요의 적절성을 판단할 때는 비용편익을 고려하여 최소한으로 하는 것이 타당하다고 생각된다.

참고문헌

1. 윤용태, 김동규, 한은정, 한기영, 최병현 : 서울지역 유통 건해산물 중 유해중금속 함량. 서울시 보건환경연구원보, 43:141~149, 2007.
2. 梁在穆 : 水産學概論. 集賢社, p7~13, 2003.
3. 정문호, 이영환 : 금속과 사람. 신광출판사, p25~46, 1993.
4. 성덕화, 이용옥 : 우리나라 일부연안 해산 어류 중의 중금속 함량에 관한 연구. Kor. J. Food Hygiene, 8:231~240, 1993.
5. 김동규, 한기영, 최병현 : 서울지역 유통 수산 건제품 중 중금속 함량. 서울시 보건환경연구원보, 42:212~217, 2006.
6. 이성갑, 김동수 : 수산식품가공이용학. 광문각, p175~213, 1999.
7. 채수규, 김수희, 신두호, 오현근, 이송주, 장명호, 최웅 : 표준식품화학. 도서출판 효일, p383~411, 2003.
8. 함희진, 김무상, 최병현, 김명희 : 시판 건해산물 중 아황산염류 함량 조사. 서울시 보건환경연구원보, 35:174~179, 1999.
9. 김명희, 김갑수, 한천길, 채영주, 김진곤, 김정현, 원지숙 : ILC를 이용한 과일 및 채소류 중의 총 아황산염류 자연함량 측정. 서울시 보건환경연구원보, 23:57~63, 1987.
10. 김명희, 한천길, 김진곤, 김갑수 : IC에 의한 시판백색 채소류 중의 아황산염류 측정. 서울시 보건환경연구원보, 24:116~120, 1988.
11. 김갑수, 김명희, 이덕행 : 건조식품 중의 아황산염 사용 실태조사. 서울시 보건환경연구원보, 22:64~67, 1986.
12. 김창환 : 식품 분석. 고문사, p268~272, 1996.
13. Taylor SL, Higley NA and Bush RK : Sulfites in Foods. Advances in Food Research, 30:1~8, 1986.
14. KFDA : Korean Food Additives Code. Mun Young Sa, Seoul, 2002.
15. KFDA : Korean Food Code. Mun Young Sa, Seoul, p1013, 2002.

16. 김동규, 김영수, 강희곤 : 서울지역 유통 건어 물의 이산화황 잔류실태 조사. 서울시보건환경연구원보, 41:186~191, 2005.
17. Slattery SL, Williams DJ and Cusack A : A sulphite free treatment inhibits blackspot formation in prawns. Food Australia, 47:509~514, 1995.