

다소비 보양식 민물어류의 중금속 함량 및 위해도 평가

수산물검사팀

홍미선 · 윤용태 · 최희진 · 이혜진 · 박성규 · 김무상 · 정 권

Monitoring and Risk Assessment for Heavy Metals in Freshwater Fish

Marine Product Inspection Team

Mi-sun Hong, Yong-tae Yoon, Hee-jin Choi, Hye-jin Yi,
Sung-kyu Park, Mu-sang Kim and Kweon Jung

Abstract

Concentrations of heavy metals(Hg, Pb, Cd, As, Ni, Cu, Zn and Mn) were measured in 130 healthy freshwater fish samples. The samples were digested using a microwave system and heavy metal concentrations determined by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) and a mercury analyzer. Respective limits of detection(LOD) and limits of quantitation(LOQ) for each of the heavy metals were as follows: Hg: 0.08 and 0.25 ng; Pb: 0.016 and 0.048 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Cd: 0.010 and 0.030 $\mu\text{g}/\text{kg}$; As: 0.014 and 0.042 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Ni: 0.052 and 0.158 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Cu: 0.085 and 0.258 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Zn: 0.310 and 0.939 $\mu\text{g}/\text{kg}$; and Mn: 0.045 and 0.136 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Average concentrations of heavy metals(with maximum and minimum values shown in brackets) in the freshwater fish were: Hg: 0.057 ± 0.056 (0.000~0.245) mg/kg; Pb: 0.096 ± 0.123 (0.010~0.984) mg/kg; Cd: 0.004 ± 0.004 (0.000~0.025) mg/kg; As: 0.277 ± 0.225 (0.028~1.433) mg/kg; Ni: 0.047 ± 0.087 (0.008~0.802) mg/kg; Cu: 0.745 ± 0.975 (0.163 - 8.227) mg/kg; Zn: 19.330 ± 13.547 (3.141~107.045) mg/kg; and Mn: 1.918 ± 2.746 (0.065~24.682) mg/kg. The weekly intake of Hg, Pb, Cd, and As from freshwater fish were calculated to be 0.001 - 0.363%, comparable to the provisional tolerable weekly intake(PTWI) established by the Joint FAO/WHO Expert Committee for food safety evaluation.

Key words : heavy metal, freshwater fishes, PTWI

서 론

산업발달에 따른 공업화로 다양한 화학물질이 배출됨에 따라 물, 대기, 토양 등 오염의 원인이 되고 있으며 생물권에서의 먹이연쇄를 통해 사람에게까지 영향을 주고 있다. 이러한 오염물질 중 중금속은 비중이 4 이상 되는 금속원소로서 자체 독성 및 인체 축적으로 인한 중추신경 및 신장 독성 등으로 건강위해요소가 되고 있다(1). 중금속의 유형은 인체에 유해한 영향을 미치고, 체내 축적성이 강하여 장기간에 걸쳐 체내에 축적되면 급·만성 질환의 건강장해를 일으킬 수 있는 Hg, Pb, Cd, Ni 등 유독금속과 발암성 및 돌연변이성의 측면에서 유전자에 영향을 미치는 As, Cd, Cr, Mn 등 유전독성 금속이 있고, 인체에 필수적인 금속이지만 과량 노출시 위해를 입힐 수 있는 가능성을 가진 Cu, Zn, Mn 등이 있다(2). FAO/WHO(Food and Agriculture Organization/World Health Organization) 합동회의에서도 오염감시대상이 되는 화학적 오염물질 중 Pb, Hg, Cd, As 등을 특히 우선순위 대상으로 선정하여 중금속 함량에 대한 조사를 계속하고 있다(3). 우리나라도 1990년 식품의약품안전청에서 해산 어패류에 대해 납 2.0 mg/kg 이하, 총수은 0.7 mg/kg 이하로 기준규격을 설정하기 시작하여, 2015년 현재 식품공전에서 수산물의 중금속 기준을 어류의 경우 납 0.5 mg/kg 이하, 카드뮴 0.2 mg/kg 이하(해양어류) 및 0.1 mg/kg 이하(회유 및 민물어류), 총수은 0.5 mg/kg 이하 등으로 설정하여 관리하고 있다(4).

우리나라는 세계적으로도 일본과 더불어 1인당 수산물 섭취가 많은 국가이며, 최근 국민소득수준 향상 및 건강증진에 대한 관심이 높아지며 육류보다는 수산물을 통한 단백질 섭취가 늘어나고 있는 실정이다. 수산물이 우수한 단백질과 오메가-3 등 불포화지방산 및 각종 미네랄의 공급원이기도 하지만 생물농축으로 인한 중금속 오염에 대한 우려가 계속하여 제기되고 있으므로 어류 등 수산물에 대한 중금속 등 금속류에 대한 지속적 실태조사 및 관리가 필요한 실정이다. 특히 장어, 미꾸라지, 메기는 불포화지방산 및 철분, 아연 등 미네랄 함량이 높아 다소비 보양식으로 인기가 높으나 중금

속에 대한 잔류실태 조사는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 2015년 현재 서울 강남권 대형 도매시장에서 유통 중인 다소비 보양식용 민물어류 중 2014년 국내 내수면 어업 생산량 1, 2위인 장어와 메기(5), 소비량은 가장 많으나 수입이 90%를 차지하는 미꾸라지 등 3종 민물어류에 대하여 중금속 및 금속류에 대한 잔류량을 조사하고 보양어류 섭취를 통한 중금속 섭취량의 위해도를 평가함으로써 수산물 안전관리 및 건강한 식생활 지도의 기초 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료

2015년 서울 강남권 대형 도매시장에서 유통되는 민물 장어 36건, 미꾸라지 59건, 메기 35건 등 다소비 보양식용 민물어류 130건을 대상으로 하였으며, 장어와 메기는 가식부인 근육부위를 분리하여 균질화하고, 미꾸라지는 전체를 균질화한 후 폴리에틸렌 용기에 담아 냉동(-20℃이하) 보관하며 사용하였다.

2. 표준품 및 시약

금속원소 표준품은 납, 카드뮴 등 21종 혼합표준액 100 ug/mL(PerkinElmer Pure, USA)을, 수은은 MESS-3(91 ug/kg, National Research Council Canada)를 사용하였으며, 회수율 검정은 인증표준물질인 Oyster Tissue(1566b, NIST, USA)를 사용하였다. 시료분해용 질산은 유해중금속용(60%, Wako pure chemical, 일본)을, 과산화수소는 특급(30%, Junsei Chemical, 일본) 제품을 사용하였다. 시험에 사용되는 물은 초순수장치(Purelab Prima&Ultra Elga, U.K.)로 18 M Ω 이상으로 정제한 초순수를 사용하였으며, 모든 초자기구는 10% 질산에 24시간 이상 침지시킨 후 사용 전 초순수로 세척, 건조하여 사용하였다.

3. 실험방법

1) 시료 전처리 및 표준품 조제

시료 전처리는 식품공전 중 수산물 검체채취방

법에 따라 장어와 메기는 근육부위를 균질화하여 사용하였고, 미꾸라지는 한국인 식생활 습관에 따라 전체 부위를 균질화하여 유해중금속 시험법 중 마이크로웨이브법에 따라 균질화된 시료 1g을 PTFE vessel에 정밀히 달아 질산 9 mL 및 과산화수소 1 mL를 가하여 Hood에서 16시간 예비 분해하였다. Microwave digestion system(Ethos 1, Milestone, Italy)에서 1,000 W Power에서 5분간 80°C 유지 후 3분간 50°C로 냉각시키고 다시 12분간 190°C로 가열 후 마지막 15분간 200°C로 가열후 충분히 자연냉각하여 탈기하였다. 최종 분해액을 초순수를 가하여 최종 20 mL로 희석 여과 후 ICP-MS 분석용 시험용액으로 사용하였다. 따로 납, 카드뮴 등 21종 혼합표준액 100 ug/mL (PerkinElmer Pure, USA)를 시료 시험용액과 같은 매질의 20% 질산용액으로 희석하여 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 mg/mL의 액으로 조제 후 검량선을 작성하였다. 수은은 균질화한 시료 50 mg을 Mercury Analyser를 사용하여 가열기화금아말감법으로 측정하였으며, 수은 분석용 표준품은 MESS-3(91 ug/kg, National Research Council, Canada)를 사용하여 10, 30, 50, 100, 150, 200 mg으로 검량선을 작성하였다.

2) 기기분석

시험용액 중 납, 카드뮴, 비소, 니켈, 구리, 아

연, 망간 7종 금속을 ICP-MS(7900, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 정성, 정량 분석하였고, 수은 함량은 Mercury Analyzer(DMA80, Milestone, Italy)를 이용하여 분석하였으며 기기 분석조건은 각각 표 1, 2와 같다

3) 분석법 검증

분석의 타당성을 검증하기 위한 밸리데이션은 검출한계, 정량한계, 직선성 및 회수율을 이용하여 평가하였다. 납 등 7종 금속 원소 표준품을 0.001~5.0 mg/L 농도로 단계별 희석하여 ICP-MS로 분석 후 검량선을 구하였고, 수은은 인증표준물질 MESS-3를 1.0~20.0 ng 범위가 되도록 수은분석기로 측정하여 검량선을 구한 후 각각 반응의 표준편차와 기울기를 이용하여 검출한계와 정량한계를 아래식으로 구하였다.

$$LOD(\text{limit of detection}) = \frac{3\sigma}{S},$$

$$LOQ(\text{limit of quantitation}) = \frac{10\sigma}{S}$$

(σ : Standard deviation of the blank,

S : The slope of the calibration curve)

회수율은 분석시료와 매질이 유사한 인증표준물질 Oyster tissue(1566b, NIST, USA)를 이용하여 동일한 시료전처리 및 실험조건으로 5회 반복하여 구하였다.

Table 1. Analytical conditions of ICP-MS(7900, Agilent Technologies)

Parameter	Operating condition						
Rf power	1,600 W						
Ar plasma gas flow	0.7 L/min						
Ar carrier gas flow	15 L/min						
Nebulizer	Concentric type						
Analytical elements	Pb 208	Cd 111	As 75	Ni 60	Cu 63	Zn 66	Mn 55

Table 2. Analytical conditions of Mercury Analyzer(DMA80, Milestone, Italy)

Parameter	Operating condition	Parameter	Operating condition
Drying. temp	300°C	Amalgam Heating temp	900°C
Drying. time	60 sec	Amalgam Heating time	12 sec
Decomposition temp	850°C	Catalyst temp	600°C
Decomposition time	180 sec		

4) 분석자료의 통계처리

통계프로그램(SPSS version 20.0)을 사용하여 각 금속별 검출량의 평균, 표준편차를 구하였고 one-way ANOVA 시험 후, P<0.05 수준에서 Duncan의 다중검정법으로 각 금속의 어종별 유의성을 검증하였다.

단계별로 희석 한 후 ICP-MS로 측정하여 얻은 검량선의 상관계수(r^2)는 모두 0.999 이상이었으며, 이 직선식으로부터 구한 각 원소별 검출한계 및 정량한계는 Pb이 0.016, 0.048 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd 0.010, 0.030 $\mu\text{g}/\text{kg}$, As 0.014, 0.042 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Ni 0.052, 0.158 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cu 0.085, 0.258 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Zn 0.310, 0.939 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Mn 0.045, 0.136 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다(표 3). 수은은 반응의 표준편차와 검량선의 기울기를 이용하여 검출한계와 정량한계를 구한 결과 각각 0.08, 0.25 ng이었다. 실험방법의 유효성을 검증하기 위하여 인증표준물질을 이용하여 회수율을 구한 결과는 표 4와 같다. 분석 대상 금속들의 평균회수율은 86.5~

결과 및 고찰

1. 검출한계, 정량한계 및 회수율

납 등 7종 금속 표준품을 0.001~5.0 mg/L까지

Table 3. LOD, LOQ and R for each element (unit : ng, $\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Hg	Pb	Cd	As	Ni	Cu	Zn	Mn
LOD ¹⁾	0.08	0.016	0.010	0.014	0.052	0.085	0.310	0.045
LOQ ²⁾	0.25	0.048	0.030	0.042	0.158	0.258	0.939	0.136
R ³⁾	0.9998	1.0000	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

- 1) Limit of detection
- 2) Limit of quantitation
- 3) Correlation coefficient

Table 4. The measurement of SRM¹⁾(NIST 1566b)²⁾ (unit : mg/kg)

Analyte	N ³⁾	Certified	Measured	Recovery(%)	CV ⁴⁾ (%)
		Mean \pm SD	Mean \pm SD		
Hg	5	0.0371 \pm 0.0013	0.0321 \pm 0.0018	86.5	5.76
Pb	5	0.308 \pm 0.009	0.333 \pm 0.037	107.9	11.2
Cd	5	2.48 \pm 0.08	2.370 \pm 0.016	95.6	0.66
As	5	7.65 \pm 0.65	7.618 \pm 0.284	99.6	3.73
Ni	5	1.04 \pm 0.09	0.921 \pm 0.013	88.6	1.46
Cu	5	71.6 \pm 1.6	70.834 \pm 6.249	98.9	11.91
Zn	5	1,424 \pm 46	1,349 \pm 12.7	94.7	0.95
Mn	5	18.5 \pm 0.2	18.03 \pm 0.21	97.4	1.15

- 1) Standard reference material
- 2) National Institute of Standard and Technology
- 3) Number of samples
- 4) Coefficient of variation(standard deviation/mean \times 100)

107.9%, 상대표준편차(CV)는 0.66~11.91%로 EU(European Union)에서 제시하는 80~120%, 0~20%에 만족할 만한 수준이었다.

2. 다중소비 보양식 민물어류의 중금속 함량

서울시내 강남권 대형 도매시장에서 유통되는 다중소비 보양식에 사용되는 장어, 메기, 미꾸라지 130건에 대하여 중금속 함량을 측정한 결과는 표 5와 같다.

수은의 평균 검출량은 $0.057 \pm 0.056(0.000 \sim 0.245)$ mg/kg으로, 장어에서 $0.125 \pm 0.051(0.041 \sim 0.245)$ mg/kg으로 유의적으로 가장 높게 나타났고($P < 0.05$), 메기는 $0.058 \pm 0.033(0.004 \sim 0.125)$ mg/kg, 미꾸라지가 $0.015 \pm 0.016(0.000 \sim 0.095)$ mg/kg으로 가장 낮았다($P < 0.05$). 이러한 결과는 김 등이 보고한 담수어류 중 평균 수은 함량인 0.058 mg/kg와 유사한 수준이었고(6),

최 등이 보고한 장어의 평균 수은 함량 0.156 mg/kg, 메기의 평균 수은 함량 0.059 mg/kg과는 어종별로 유사한 결과(7)를 보였다. 수은은 일반 식품보다 어패류 등 해산물에서 높은 함량을 나타내며, 유기수은의 경우 지방용해도가 높아 소화관에서의 흡수가 빠르고 혈액수액관문과 태반관문을 쉽게 통과하여 지방함량이 높은 중추신경계통에 독성을 나타낸다고 알려져 있다(3, 4). 만성중독으로 소화기 증상, 피부 증상, 불안·환각 등 신경증상을 일으키며, 단백질·고혈압 등 신장장애를 일으키기도 한다.

납의 평균 검출량은 $0.096 \pm 0.123(0.010 \sim 0.984)$ mg/kg으로, 미꾸라지에서 $0.166 \pm 0.154(0.038 \sim 0.984)$ mg/kg으로 유의적으로 가장 높게 나타났고($P < 0.05$), 장어는 $0.040 \pm 0.027(0.010 \sim 0.124)$ mg/kg, 메기에서 $0.036 \pm 0.026(0.014 \sim 0.154)$ mg/kg으로 가장 낮았다. 이는 김 등이

Table 5. The content of heavy metals in freshwater fishes (unit : mg/kg)

Analyte	Fish name (No. of sample)	Freshwater Eel (36)	Chinese Muddy Loach (59)	Far Eastern Catfish (35)
	Hg		$0.125 \pm 0.051^{1)c2}$ (0.041~0.245) ³⁾	0.015 ± 0.016^a (0.000~0.095)
Pb		0.040 ± 0.027^a (0.010~0.124)	0.166 ± 0.154^b (0.038~0.984)	0.036 ± 0.026^a (0.014~0.154)
Cd		0.006 ± 0.005^b (0.002~0.025)	0.004 ± 0.003^a (0.001~0.025)	0.003 ± 0.002^a (0.000~0.007)
As		0.337 ± 0.072^b (0.215~0.495)	0.094 ± 0.066^a (0.028~0.339)	0.524 ± 0.234^c (0.226~1.433)
Ni		0.062 ± 0.152^a (0.008~0.802)	0.051 ± 0.051^a (0.027~0.407)	0.025 ± 0.013^a (0.010~0.075)
Cu		0.403 ± 0.299^a (0.163~1.311)	1.160 ± 1.316^b (0.559~8.227)	0.399 ± 0.124^a (0.207~0.657)
Zn		15.368 ± 2.629^b (11.219~22.227)	30.155 ± 12.385^c (20.910~107.045)	5.157 ± 0.908^a (3.141~7.146)
Mn		0.317 ± 0.277^a (0.065~1.339)	3.941 ± 3.015^b (1.563~24.682)	0.155 ± 0.075^a (0.073~0.473)

1) Mean \pm SD.

2) Values with different letters(a, b, c) are significantly different by Duncan's multiple range test at $P < 0.05$.

3) Range(min~max)

보고한 담수어의 미꾸라지 0.172 mg/kg, 메기 0.015 mg/kg, 장어 0.016 mg/kg(6), 김과 한이 보고한 0.079 mg/kg, 0.051 mg/kg, 0.059 mg/kg(8)와 비교하여 다소 수치의 차이는 있으나 미꾸라지가 납 함량이 높고 메기와 장어의 납 함량은 유사하여 어중에 따른 함량의 추이는 같은 경향을 나타냈다. 납은 만성중독이 대부분으로 무기납에 의한 중독에서 조혈기관, 중추신경계, 조혈기관, 신장·소화기관이 장해를 받으며 혈구를 만드는 산화효소 억제에 의해 빈혈이 일반적으로 발생하는 반면 유기납에 의한 경우 중추신경계 장애로 두통, 안면장애, 심한 경우 정신착란, 사망에 이르게 된다(3).

카드뮴은 분석 원소 중 가장 낮은 검출량을 보였으며, 평균 검출량은 0.004 ± 0.004 (0.000~0.025) mg/kg이며, 장어는 0.006 ± 0.005 (0.002~0.025) mg/kg, 미꾸라지 0.004 ± 0.003 (0.001~0.025) mg/kg, 메기 0.003 ± 0.002 (0.000~0.007) mg/kg로 김 등이 보고한 다소비어류 평균 0.033 mg/kg(9), 목 등이 보고한 연안어류 평균 0.017 mg/kg(10), 김 등이 보고한 해양어류 평균 0.017 mg/kg, 담수어류 평균 0.011 mg/kg이나(6), 김과 한이 보고한 민물어류 평균인 0.002 mg/kg(8) 등과 비교하여 유사한 경향을 나타냈으며, 이들의 결과를 종합하여 볼 때 해양어류보다는 민물어류의 카드뮴 함량이 다소 낮은 것으로 생각된다. 카드뮴은 반감기가 길 뿐 아니라 축적되어 대사나 배설되기 어려워 가장 문제시 되는 중금속으로 급성 중독 증상으로 멀미, 구토, 설사, 두통, 근육통 등이 있으며, 만성중독의 경우 간이나 신장에 피해를 주어 단백뇨를 일으키고, 장기간 노출 시 빈혈, 골 소실 및 결절 등의 증상이 나타난다(2, 3). IARC(국제암연구소)에서는 카드뮴을 발암증거가 있는 Group 1(carcinogenic to humans)으로 분류하였으며, U.S. EPA에서도 카드뮴의 발암정도를 Group B1(probable human carcinogens)으로 규정하고 있다(3).

비소의 평균 검출량은 0.277 ± 0.225 (0.028~1.433) mg/kg으로, 메기에서 0.524 ± 0.234 (0.226~1.433) mg/kg로 유의적으로 가장 높게 나타났고($P < 0.05$), 장어는 0.337 ± 0.72 (0.215~0.495)

mg/kg, 미꾸라지는 0.094 ± 0.066 (0.028~0.339) mg/kg으로 유의적으로 가장 낮았다($P < 0.05$). 이는 김 등이 보고한 담수어류의 평균인 0.370 mg/kg(6)이나 Kumar와 Mukherjee가 Kolkata 지역 어류의 비소 함량을 보고한 0.63 mg/kg(11)보다 낮은 수준이었다. 비소는 경구섭취를 통해 급성독성이 생기면 구토, 복통, 경련을 일으키며 심한 경우 사망에 이를 수 있으며, 만성독성인 경우 피부장해, 혈관 및 신경장애, 암등이 생길 수 있으며, 무기비소의 경우 인간에게 발암성이 확인된 물질이다(IARC에서 Group1으로 구분)(3).

니켈의 평균 검출량은 0.047 ± 0.087 (0.008~0.802) mg/kg으로, 장어 0.062 ± 0.152 (0.008~0.802) mg/kg, 미꾸라지는 0.051 ± 0.051 (0.027~0.407) mg/kg이었고, 메기는 0.025 ± 0.013 (0.010~0.075) mg/kg으로 유의적으로 큰 차이를 보이지는 않았으며 3종 어류 모두 목 등의 연안산 어류 니켈 평균 함량 0.081 mg/kg보다 낮은 수준이었다(10). 중국의 양 등은 중국내 어류의 니켈 함량을 0.008~0.057 mg/kg로(12), 인도의 Kumar와 Mukherjee도 콜카타 지역 어류의 니켈의 함량을 BDL~8.50 mg/kg 보고(11)하였는데 어류 중 니켈 함량은 지역이나 어중에 따라 많은 차이가 있는 것으로 생각된다. 니켈은 주로 식품을 통해 섭취되며 인간과 동물에게 있어 필수적인 영양소이나 권장량은 설정된 것이 없고 과량의 경우 발암성이 있는 것으로 알려져 있다(11). 국내에서는 식품 중 니켈의 기준 설정은 되어 있지 않으나, IARC에서는 니켈화합물을 발암물질인 Group1으로 니켈 금속 및 합금은 발암의심물질인 Group 2B으로 분류하고 있다(13).

구리의 평균 검출량은 0.745 ± 0.975 (0.163~8.227) mg/kg으로, 미꾸라지가 1.160 ± 1.316 (0.559~1.311) mg/kg로 유의적으로 가장 높게 나타났고($P < 0.05$), 장어에서 0.403 ± 0.299 (0.163~0.495) mg/kg과 메기에서 0.399 ± 0.124 (0.207~0.657) mg/kg로 유사한 검출량을 나타내었다. 이러한 결과는 김 등이 보고한 담수어류 평균 0.628 mg/kg이나(6) 목 등이 보고한 연안산 어류 평균 0.755 mg/kg 등과(10) 유사하며 김 등도 구리 함량이 가장 높은 담수어로 미꾸라지(1.243

mg/kg)를 보고하였다(6). 구리는 인체 구성성분으로 신장, 간장, 조직에 함유되어 있으며 단백질과 결합하여 금속의 운반체, 철의 산화에 관여하는 등 필수성분이나 과량 섭취 시 구토, 저혈압, 위장관의 자극, 황달 및 간장과 신장의 퇴화를 유발한다(3). 성인 남자의 경우 일일섭취권장량을 0.8 mg으로 정하고 있다(14).

아연의 평균 검출량은 $19.330 \pm 13.547(3.141 \sim 107.045)$ mg/kg으로, 미꾸라지가 $30.155 \pm 12.385(20.910 \sim 107.045)$ mg/kg로 유의적으로 가장 높게 나타났고($P < 0.05$), 장어는 $15.368 \pm 2.629(11.219 \sim 22.227)$ mg/kg, 메기는 $5.157 \pm 0.908(3.141 \sim 7.146)$ mg/kg으로 유의적으로 가장 낮았다($P < 0.05$). 이러한 결과는 김 등이 보고한 담수어류 평균 9.980 mg/kg이나(6) 목 등의 연안산 어류 평균인 8.981 mg/kg(10) 보다 다소 높은 수준이었으나, 김 등의 미꾸라지 평균 32.038 mg/kg과 장어 16.722 mg/kg, 메기 평균 6.053 mg/kg과는 거의 유사한 결과를 보였다(6). 아연은 인체구성성분으로 필수영양원소이며 동물 실험에서 결핍시 정자의 감소나 태아의 발육부진, 중추신경계 기형 등이 발생되고, 사람의 경우 식욕부진, 성장지연, 면역기능 저하 등이 나타나며 과잉 섭취시 미네랄 불균형으로 부작용이 생길 수 있으므로 일일섭취권장량을 성인 남자의 경우 10 mg으로 정하고 있다(14).

망간의 평균 검출량은 $1.918 \pm 2.746(0.065 \sim 24.682)$ mg/kg으로, 미꾸라지가 $3.941 \pm 3.015(1.563 \sim 24.682)$ mg/kg로 유의적으로 가장 높게 나타났고($P < 0.05$), 장어 $0.317 \pm 0.277(0.065 \sim 1.339)$ mg/kg과 메기 $0.317 \pm 0.277(0.065 \sim 1.339)$ mg/kg은 유사한 수준이었다. 이는 김 등이 보고한 담수어류 중 평균 함량 1.150 mg/kg이나(6), 김과 한의 민물어류 평균 1.078 mg/kg, 목 등의 연안산 어류 평균 함량 0.433 mg/kg 보다(10) 다소 높은 수준이었으나, 김 등이 보고한 미꾸라지의 평균 함량 4.994 mg/kg, 장어의 0.646 mg/kg(6), 김과 한의 미꾸라지의 평균 함량 5.060 mg/kg, 장어의 0.572 mg/kg, 메기의 0.252 mg/kg (8) 등과 비교할 때 어종별로 유사한 경향을 나타내는 결과였다. 망간은 연골과 뼈 형성에

필수적인 영양소이며 생체내에서 조효소 역할을 수행한다. 성인 남자의 경우 4.0 mg을 충분섭취량으로 정하고 있다(14).

이번 조사 대상 어류의 원산지는 장어와 메기의 경우 대부분 국내산이었고 수입산은 장어 1건, 메기 2건이었으나, 미꾸라지의 경우 국산이 26건, 수입이 33건이었으며 수입국은 모두 중국이었다. 이번 조사 결과 중 식품공전에서 정한 수산물 중 카드뮴, 수은의 기준을 초과하는 경우는 없었으며, 납의 경우 미꾸라지 1건이 기준(0.5 mg/kg 이하)을 초과하였는데 원산지는 중국이었다.

3. 다소비 보양식 민물어류를 통한 중금속 섭취량 및 안전성 평가

납, 카드뮴 등의 중금속에 대한 인간의 노출원은 물, 공기, 식품 및 담배 등이며 가장 주된 섭취 경로는 식품으로 알려져 있다. 2012년도 국민영양 통계 중 식품군별 1인 1일 평균 영양소 섭취량에 따르면 우리나라의 식이 섭취량은 1,435.5g이며, 이 중 어패류 섭취량은 49.23g, 그 중에서도 장어, 미꾸라지, 메기는 각각 1, 0.75, 0.18g으로 나타났다(15). 세 가지 보양식 민물어류를 통하여 섭취되는 중금속에 대한 안전성을 평가하기 위해 FAO/WHO에서 오염감시 우선 대상으로 설정한 수은, 납, 카드뮴, 비소의 잠정주간섭취허용량(PTWI, Provisional Tolerable Weekly Intake) (16)을 사용하여, 이번 연구에서 조사된 장어, 미꾸라지, 메기를 통해 섭취되는 중금속의 주간섭취량과 비교하여 %PTWI를 표 6과 같이 구하였다. 수은, 납, 카드뮴, 비소의 %PTWI는 0.031~0.363, 0.003~0.058, 0.001~0.01, 0.055~0.262로 우리나라에서 유통되는 보양어류를 통해 섭취되는 중금속의 양은 아주 낮은 수준이었다. 하지만 다양한 종류의 식품을 섭취하는 우리나라 사람들의 식습관을 고려할 때 일부 식품에 대한 제한적 조사로는 안전성 평가가 과소 또는 과대평가 될 가능성이 있으므로 중금속 섭취 가능성이 있는 모든 식재료에 대하여 중금속 잔류량을 조사하고, 정확한 국민영양통계를 기반으로 섭취 식이 전체에 대한 중금속 섭취량을 계산한 안전성 평가가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Table 6. Total weekly intakes and %PTWI of heavy metals in freshwater fishes

Analyte (PTWI) ¹⁾	Fish name	Freshwater Eel		Chinese Muddy Loach		Far Eastern Catfish	
		Total weekly intake ²⁾	%PTWI	Total weekly intake	%PTWI	Total weekly intake	%PTWI
Hg(0.004)		0.872	0.363	0.079	0.032	0.073	0.031
Pb(0.025)		0.280	0.018	0.872	0.058	0.045	0.003
Cd(0.007)		0.042	0.01	0.021	0.005	0.004	0.001
As(0.015)		2.359	0.262	0.493	0.055	0.660	0.073

1) PTWI(Provisional Tolerable Weekly Intake, mg/kg.bw/week)

2) Total weekly intake(mean of heavy metal content × weekly intake of fish, $\mu\text{g}/60\text{kg.bw}/\text{week}$)

요 약

본 연구는 2015년 4월부터 11월까지 서울시내 대형 도매시장에서 유통 중인 다소비 보양식용 장어, 미꾸라지, 메기 130건을 대상으로 수은, 납, 카드뮴, 비소, 니켈, 구리, 아연, 망간 함량을 분석하였다. 인증표준물질을 사용한 각 금속원소의 회수율은 82.7~107.9%로 EU에서 요구하는 수준을 만족하였다. 보양식용 민물어류 3종의 중금속 평균 함량은 총수은 0.057, 납 0.097, 카드뮴 0.004, 비소 0.277, 니켈 0.047, 구리 0.745, 아연 19.330, 망간 1.918 mg/kg으로 나타났다. 조사된 보양식용 민물어류 3종의 수은, 납, 카드뮴, 비소 함량에 대하여 국민영양통계를 바탕으로 주간섭취량을 구하고 FAO/WHO에서 설정한 잠정주간섭취허용량과 비교한 결과 수은, 납, 카드뮴, 비소의 %PTWI는 0.001~0.363으로 안전한 수준인 것으로 판단된다.

참고문헌

- 이서래, 이미경 : 국내식품의 중금속 오염과 위해성 분석, 한국식품위생안전성학회지, 16(4): 324~332, 2001.
- 김성단, 정선옥, 김복순, 윤은선, 장민수, 박영애, 이용철, 채영주, 김민영 : 유통 환(丸)제품의 중금속 함량 및 위해성 평가, 한국식

- 품영양과학회지, 39(7):1038~1048, 2010.
- 윤혜정 등 : 음료류 중 중금속 위해성 평가, 식품의약품안전평가원 연구보고서, 2014
- 식품공전 : 식품의약품안전처, 2014.
- 해양수산통계연보 : 통계청, 2014.
- 김희연, 정소영, 소유섭, 오금순, 박성수, 서정혁, 이은주, 이운동, 최우정, 엄지윤, 송민수, 이종욱, 우건조 : 어류 중 메틸수은 분석법 확립 및 모니터링, 한국식품과학회지, 37(6): 882~888, 2005.
- 최훈, 박성국, 김미혜 : 식품 중 수은 위해평가, 한국식품과학회지, 44(1):106~113, 2012.
- 김연천, 한선희 : 국내유통 민물어류와 연안산 패류의 중금속 함량에 대한 조사, 한국식품위생안전성학회지, 14(3):305~318, 1999.
- 김기현 : 다소비 어류의 중금속 농도 및 위험평가, 경상대학교 석사학위 논문, 2014.
- 목종수, 심길보, 조미라, 이태식, 김지희 : 한국 연안산 어류의 중금속 함량, 한국식품영양과학회지, 38(4):517~524, 2009.
- Kumarm, Bhupander and Mukherjee, D P : Assessment of Human Health Risks for Arsenic, Copper, Nickel, Mercury and Zinc in Fish Collected from Tropical Wetlands in India, Advances in Life Science and Technology, ISSN. 2:224~7181, 2011.
- Gu, YG, Lin, Q, Wang, XH, Du, FY,

- Yu, ZL and Huang, HH : Heavy metal concentrations in wild fishes captured from the South China Sea and associated health risks, Marine Pollution Bulletin, 96:508~512, 2015.
13. 유해물질총서 :
<http://www.foodsafetykorea.go.kr>.
14. 한국인영양섭취기준, 한국영양학회 :
<http://www.kns.or.kr>
15. 2012년 국민영양통계 : 한국보건산업진흥원.
16. Evaluation of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives :
<http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/>