서울特別市保健硏究所報
Report of S. I. P. H.
(1975)
原著 Orgiinal

食品中의 微量金屬에 關한 調査硏究

(罐詰食品의 金屬溶出變化 및 水銀含量에 對하여)

食品添加物科

李 德 行

Studies on Metal Ions Contaminated in Food Preparation

Dissolved of Metal and Mercury in Canned Foods

Duk Heng, Lee

<ABSTRACT>

The solubilization of toxic metals from the non-coated cans was drastically increased when opened and stored in the refrigerator compared to that from the coated cans.

The mercury contents in the canned shell-fish were higher than those in canned fishes.

It might be resulted from the contamination of the sea water.

目 次

英文抄錄
Ⅰ. 緖 論
Ⅱ. 試驗材料 및 試驗方法
Ⅲ. 試驗成績
Ⅳ. 考 察
Ⅴ. 結 論
參考文獻

Ⅰ. 서 론

최근 통조림식품은 그 제품의 종류가 다양해졌으며 시장의 유통성도 현저히 증가되고 있으며 또 유통과정에서 저장성이 있는 반면 운반과 휴대가 간편하고 식생활의 간소화와 조리시간을 돕는 요건에 의하여 일반가정에서나 영업소에서 소비량이 증가하고 있는 것 외로 현재는 해외 시장에까지 수출을 하고 있으며 이에 수반된 수출의 량과 그 종류도 또한 광범위한 것을 알 수 있었다.

그러나 최근 외국의 예도 있었지만 국내에서도 통조림 식품의 안정성에 대하여 보사부령 제484호로 규정하고 있다. 통조림 식품중에서 유해금속의 용출이 사회적으로 문제점을 야기시키는 것 외로 수산물 식품에는 환경오염으로 인하여 오염상태를 여러가지로 연구조사 되여야 할 것으로 믿는다. 저자는 앞에서 문제되고 있는 점을 조사코저 다음과 같이 분류하였다.

농산음료 가공식품과 수산물 가공식품으로 분류하여 농산음료 가공식품은 조사된바 있는 자료에 의하여 일반적으로 소비성이 많은 제품 중에서 금속 용출과 깊은 관계가 있다고 인정되여진 Orange Juice를 선택하였으며 관내면이 Coated한 것과 하지 않은 것으로 구분하여 계관 상태에서 냉장고에 보관하고 방치시간별로 금속용출의 경시변화를 조사하였다(이때 냉장고에 보관하는 이유로서는 소비자가 사용하는 상태에서 보관상태를 조사한바 일반적으로 가정에서나 영업소에서 잔량을 냉장고에 보관하고 다음 사용하는 관계를 발견하였기 때문에 본 조사에서도 냉장고에서의 경시변화를 조사하였다).

수산물 가공식품은 어류제품과 패류제품으로 분류하여 조사한바 있는 자료에 의해서 일반적으로 소비성이 많고 오염원과 관계가 있다고 인정되는 제품으로 분류하여 1973년도 제품, 74, 75년도 제품을 각각 채취하여 어류(꽁치통조림) 및 패류(홍합통조림) 식품에 함유된 수은(Hg) 함량에 대한 조사를 Atomic Absorption Spectropotometer에서 측경한 결과를 보고한다.

Ⅱ. 시험재료 및 시험방법

(1) 검체 의 재취

① 농산음료가공식품(Orange Juice can food)

동일회사의 제품으로 관의 내부가 완전도장(coated can)된 제품과 관의 내부를 무도장(non-coated can) 상태 제품으로 분류하여 1975년 1월부터 매 2개월마다 한번씩 채취하여 1년에 6회에 걸쳐 직접 업소로부터 임의 선택하고 이것을 실험에 사용하였다.

② 수산물 가공식품(Finnaly tribe & shallfishe can food)

어류제품은 동해연안 속초근해에서 생산된 꽁치 통조림을 동일회사제품의 것으로 시장유통과정에서 1973년도 제품, 74년도제품, 75년도제품을 임의 선정하여 실험에 사용하였으며 패류제품으로는 남해안근해(거제, 통영에서 양식한 것)에서 생산된 홍합통조림을 동일회사 제품의 것으로 시장유통과정에서 1973년도 제품, 74년도 제품, 75년도 제품을 각각 임의 선정하여 실험에 사용하였다.

(2) 방치조건

① 오랜지쥬스 통조림

(1) 방치온도

냉장고 보관온도6°C (±2°C)

(2) 방치시간

24시간, 48시간, 72시간

② 어류 및 패류통조림 식품

73년도제품, 74년도제품, 75년도제품.

(3) 검체의 조제 및 측정

① 오랜지쥬스 통조림

채취한 후 개관하기전 진공로와 pH를 조사하고 개관직후 검체를 혼합하여 100g을 취하고 증발→농축→탄화→회화.

회화온도는 450°C에서 6시간을 회화시키고 회분에 10% 염산시액 20cc를 가하여 용해하고 용액을 여과 한 후 여액을 일정량으로 하여 AA械器에서 Pb·Sn, Fe를 측정.

② 어류 및 패류제품은 Hg측정방법에 다라 조작하였다. (圖1)

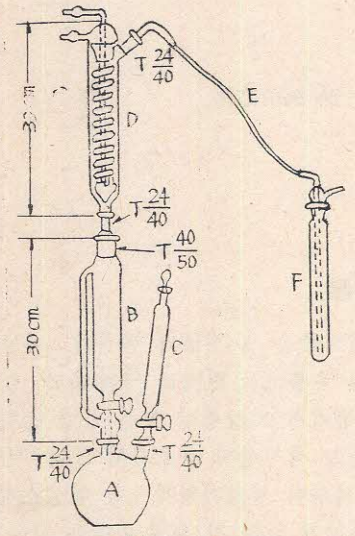
圖 1. Hg 測定操作法

Hg 測定

Sample 50g
- HNO_3 20m*l* · 5m*l*씩 추가 / H_2SO_4 20m*l* / 40% Urea Soln 10m*l* heated) Flask with reflex
- ↓ H_2O
- 檢 液 500m*l*
- ↓
- 檢 液 200m*l*
- 500m*l*—Sepa funnel
- 2N—NH_4OH로 中和(1N—酸度)
- 20% Hydroxylamine HCl Soln 5m*l*
- ↓ 0.01% Dithizone—$CHCl_3$Soln-10m*l*씩 數回
- DTZ—$CHCl_3$
- 0.1—HCl 50m*l*
- 20% Hydroxylamine HCl Soln-5m*l*
- ↓ 2~3回 洗滌
- DTZ—$CHCl_3$
- 1.5% Na_2SO_3 Soln-2m*l*
- ↓ 0.1N—HCl 50m*l*
- 水 戶
- ↓ H_2O
- 100m*l*
- 5% $KMnO_4$ 3drops
- 5.6N—HNO_3 5m*l*
- 18N—H_2SO_4 5m*l*
- 1.5% Hydroxylamine HC*l* 5m*l*
- ↓ 10% $SnCl_2$ 5m*l*

AA 測定

圖 2 水銀分析 分解장치



A : 分解Flask (500m*l*)
B : Soxhlet 抽出器形部分
C : 滴下用泸斗
D : 冷却管
E : 비닐관
F : Gas吸收管

(4) 분석방법

1. 시약
   - 10% HCl
   - 15% HNO_3
   - 40% Urea
   - 20% Hydroxyl amine
   - 1.5% $Na_2S_2O_3$
   - 10% $SnCl_2$
   - 0.01% DTZ-$CHCl_3$
   - Sn, Pb, Fe, Hg

2. 분석기기

   Atomic Absorption Spectrophotometer. Model 207

3. 작동조건
   - Pb 파장 2838A°
   - Sn 파장 2848A°
   - Fe 파장 2480A°
   - Hg 파장 2536A°

   Curent : 10mA (lamp current)
   Burner : St Buner
   Slite : 1
   GAS : Acetylene
   Gas류량 : 3l/mine
   Air류량 : 13l/mine

Table 1. pH Value and Vacuum of the Orange Juice can Food and Finny tribe Shell fish

Can / Sample No	Coated can Organce Juice		Non coated can Orange Juice		Finny tribe		Shell fish	
	pH value	Vaccum cm/Hg	PH value	Va cm/Hg	pH value	Va cm/Hg	PH value	Va cm/Hg
1	3.5	31	3.5	30	7.3	10	7.8	11
2	3.6	30	3.6	31	7.1	12	7.6	15
3	3.0	29	3.5	30	7.5	13	7.9	14
4	3.6	30	3.7	31	7.2	11	7.2	11
5	3.6	31	3.6	31	7.6	10	7.3	18
6	3.5	31	3.8	31	7.8	12	7.8	12
Mean	3.4	30.3	3.6	30.1	7.4	11.3	7.5	18.5

Table 2. Pb Content in the Orange Juice can (at Refrigerator)

Can / hrs / Sample No	Coated with Orange Juice				Non-Coated with Orange Juice			
	0	24	48	72	0	24	48	72
1	0.53	0.63	0.83	0.87	1.34	1.53	1.93	2.33
2	0.55	0.62	0.89	0.95	1.85	1.95	2.13	2.55
3	0.51	0.63	0.78	0.83	1.55	1.78	1.85	2.45
4	0.62	0.65	0.85	0.98	1.63	1.83	2.25	2.65
5	0.54	0.61	0.75	0.95	1.75	1.93	2.33	2.83
6	0.53	0.67	0.76	0.93	1.82	1.97	2.13	2.58
Mean	0.55	0.64	0.81	0.92	1.66	1.83	2.10	2.57

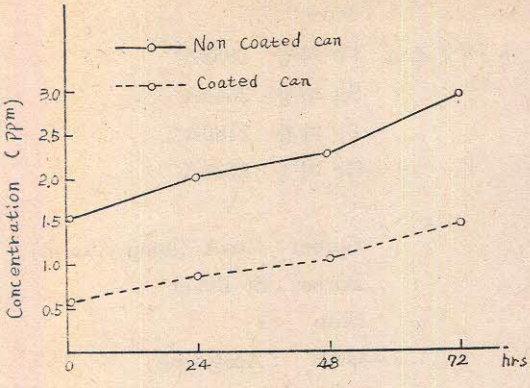


Fig 1. The Curve of Pb Content in the can (orange Juice)

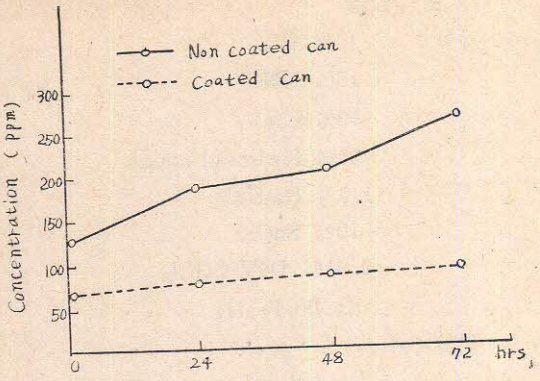


Fig. 2 The curve of Sn Content in the can (Orange Juice)

Table 3. Sn Content in the Orange Juice can (at Refrigerator)

hrs / Sample No	Coated can with Orang Juice				Non-coated can with Orange Juice			
	0	24	48	72	0	24	48	72
1	63.3	69.1	72.1	88.7	123.3	173.3	205.6	253.1
2	75.3	72.4	75.5	89.8	135.3	185.4	203.1	283.4
3	68.4	75.6	76.2	88.5	126.9	175.5	192.3	255.5
4	67.4	78.2	81.6	83.6	132.7	193.6	215.2	263.6
5	73.3	75.3	78.7	78.7	135.8	185.1	205.3	265.1
6	66.8	68.2	79.2	79.2	133.2	183.1	212.3	275.3
Mean	69.4	73.3	77.3	84.5	131.5	182.3	205.3	266.3

Table 4. Fe Content in the Orange Juice Can (at Refrigerator)

hrs / sample No	Coated with orange juice				Non coated with orange juice			
	0	24	48	72	0	24	48	72
1	0.5	0.7	1.1	1.3	1.3	1.9	2.1	2.8
2	0.7	0.8	1.2	1.5	1.6	2.1	2.3	3.1
3	0.6	0.8	1.3	1.6	1.8	1.9	2.5	3.2
4	0.5	0.6	0.9	1.7	1.2	1.8	2.4	2.8
5	0.7	0.9	1.3	1.4	1.6	2.1	2.6	3.1
6	0.5	0.7	0.8	1.2	1.7	2.2	2.4	2.9
Mean	0.6	0.8	1.1	1.4	1.5	2.0	2.3	2.9

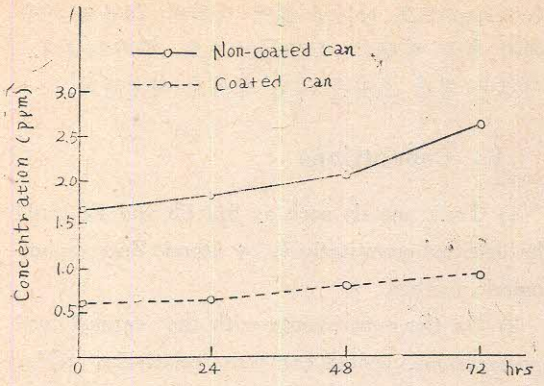


Fig 3. The Curve of Fe Content in the Can (Orange Juice)

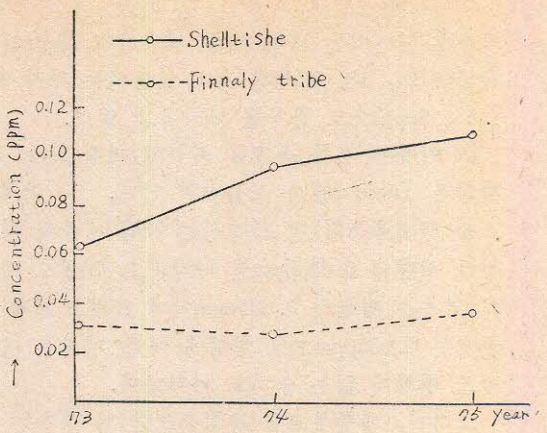


Fig 4. The Curve of a year distinction total Hg Cnntent in the can (Finnaly & Shall)

Table 5. Total Hg Content in the Finnaly Tibe Can food and Shell fish can food.

Can / Year / Sample No	Finnaly tribe			Shell fish		
	73	74	75	73	74	75
1	0.03	0.01	0.03	0.06	0.08	0.14
2	0.02	0.03	0.04	0.04	0.06	0.15
3	0.05	0.04	0.03	0.07	0.11	0.06
4	0.03	0.02	0.02	0.07	0.12	0.15
5	0.03	0.02	0.03	0.06	0.13	0.08
6	0.04	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06
Mean	0.033	0.031	0.035	0.061	0.093	0.106

Ⅲ. 시험 성적

1) 오렌지쥬스 통조림과 어류 및 패류통조림 식품에 대한 pH value와 Vaccum의 변화는 Table 1에서 보는 바와 같다.

즉, 오렌지쥬스는 평균 pH치는 3.4인데 비하여 어류식품으로 꽁치통조림은 7.4이며 패류식품으로 홍합통조림은 7.5로서 오렌지쥬스는 산성이며 어패류는 약 알카리성을 나타낸다.

진공도는 오렌지쥬스 통조림이 평균치 30인데 비하여 꽁치통조림식품은 평균치 11.3이며 패류식품으로 홍합통조림은 18.5로서 어패류 식품은 약간 낮은 수치를 나타낸다.

2) 오렌지쥬스 통조림 식품에 대한 鉛(Pb)의 금속용출의 경시변화는 Table 2에서 보는 바와 같다.

통조림을 개관 직후 경우 Coated(도장)제품은 평균치 0.55ppm인데 비하여 24, 48, 72시간 후에 있어서는 0.67, 0.76, 0.93ppm이였으며 non-coated(무도장) 제품에 있어서는 평균 실험치가 1.66ppm인데 비하여 24, 48, 72시간 후에

각각 1, 83, 2.10 2.57ppm으로 증가하였다

3) Sn(錫)의 용출변화는 Table 3에서 보는 바와 같다. 즉, 개관 직후의 경우 Coated can 제품에 있어서는 평균 69.4ppm인데 비하여 24, 48 72시간 후에 있어서는 평균 실험치 73.3, 77.3 84.5ppm이였으며 non-coated can 제품에 있어서는 개관 직후의 경우 평균치는 131.5ppm인데 비하여 24, 48, 72시간 후에 있어서는 각각 182.3 205.3 266.3ppm으로 용출량의 증가를 보였다.

4) Fe(鐵)의 용출변화는 Table 4에서 보는 바와 같다. 즉, 개관 직후의 경우 Coated can제품은 평균치 0.6ppm인데 비하여 24, 48, 72 후에 있어서는 0.8, 1,1, 1.4ppm이였으며 non-coated

제품에 있어서는 개관 직후 평균치 1.5ppm인데 비하여 24, 48, 72시간 후에 있어서는 각각 2.0 2.3 2.9ppm으로 증가를 나타내고 있다.

5) 어류와 패류 통조림 식품에 대한 Total Hg 함량은 Table 5에서 보는바와 같다. 즉 어류통조림(꽁치통조림)에 있어서는 73년 제품의 경우 평균 실험치 0.033ppm을 나타내고 74년도 제품의 경우는 평균치 0.031ppm이며 75년도 제품 평균치는 0.035ppm으로 함량에 대한 변화는 년도별로 변화가 없는 수치로 나타났다.

그러나, 패류통조림(홍합통조림)의 경우는 73년도 제품에서 평균치 0.061ppm인데 비하여 74년도 제품에 있어서는 평균치 0.093ppm, 75년도 제품 평균치는 0.106ppm으로 년도에 따라 그량이 증가함을 알 수 있었다.

Ⅳ. 고 찰

오랜지쥬스 통조림 제품을 관 내면이 Coated can제품과 non-coated can제품을 개관하여 냉장고에 보관하고 내용물에 Pb, Sn, Fe 용출량을 측정하였을때 Coated한 조건에 따라 금속용출의 변화가 있음을 알 수 있었다. Table 2에서 보는 바와 같이 Pb 금속의 용출의 변화는 개관 직후 내용물에 있어 평균 실험치가 0.55ppm에서 72시간 보관후의 내용물 평균 실험치는 0.92ppm으로 용출량의 변화는 안정을 유지하고 있으나 non-coated can 제품은 동일한 조건하에서 개관 직후 평균치가 1.66ppm에서 72시간 보관 후의 내용물에 평균 실험치는 2.57ppm으로 금속용출량이 현저히 증가한다는 것을 알 수 있다.

Table 3에서 Sn의 금속용출 경시변화와 Table 4의 Fe 금속용출량도 Table 2 Pb 용출변화와 거의 같은 현상으로 나타나고 있었다.

그러므로 산성식품의 통조림은 관내면을 Coated 하지 않은 제품은 보관성에 있어 안정하지 못함을 알 수 있다.

Table 5의 경우는 어류통조림 식품과 패류 통조림 식품에 함유된 Total Hg함량을 년도별로 채취하여 조사한 것으로서 어류제품(꽁치통조림에서 73년도 제품에 함유된 평균치 0.033ppm에서 75년도 제품의 평균 실험치가 0.035ppm으로서 함량변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나, 패류제품(홍합통조림)에서는 73년도 제품을 채취하여 조사한 것으로서는 평균 실험치가 0.061ppm으로 나타난 것에 비하여 75년도 제품에서 평균 실험치 0.106ppm으로 증가하였다. 이것은 환경 오염에 의한 증가로 사료된다.

Ⅴ. Conclutions

1) Toxic metals such as Sn, Pb and Fe could be detected quantitatively by atomic Spectrophotomeric method

2) On the experiments with the canned food preparations, coated can was relatively stable, however, the solublization of metals from the can were drastically increased when non-coated can was opened.

3) Food canned in non-coated cans was not stable eʌen stored in the refrigerator

4) Food canned in coated cans was stable during the 72 hours period in the refrigerator.

Food canned in non-coated cans could be stored in the refrigerator without much solub lized metal prblems for 24 hours however, non-coated canned food was considered to be hazardous when stored more than 48 hours in the refrigerator.

5) Among the sea food preparation, mercury contents were higher with the canned shell-fishes than canned fishes. the high mercury contamination was considred orginated from the contamination of the sea water.

6) It is necessary to control the mercury contamination in the canned food although the present level of contamination is still low.

References

1. 佐藤直樹(1973) 食品衛生學雜誌 Vol 14 原子吸光法ニよる カレ詰食品中の溶出スズに 關よる研究
2. 岩本喜伴 食品衛生學雜誌 11.183(1970)
3. 日本分析化學會關東支部編 公害分析指針 食品編 2-b 水銀比色法.
4. 元鍾勳・韓水誌 6 (1.2) 1973
5. 권숙표, 윤명조, 中央醫學 22.573 (1972)
6. Assoc Offic Anal Chemists, "Official Methods of Analysis of the AOAC" 11thed, p.403 (1970)
7. 日本化學會 "化學と工業" Vol21, p,292 (1970)
8. Assoc Offic, Anal, Chemists "Official Methods of the AOAC" 11thed p-404 (1970)