

시판 건 해조류(미역, 김, 다시마 등) 중 아황산염류 함량 조사

경동농수산물검사소 중부지소

함희진 · 김무상 · 김명희

A Survey on the Contents of Sulfates in Dried Seaweeds in Market

Inspection Branch of Chungbu

Hee-jin Ham, Mu-sang Kim and Myung-hee Kim

Abstract

This study was performed to investigate the contents of sulfites in 1,063 dried seaweeds in Seoul Chung-Bu market from March in 1999 to August in 2000.

Sulfites of the samples were determined by Zn powder reduction method and Monnier-Williams' s modified method. Two samples of 1063 (0.19%) were detected over 30ppm in SO₂ contents by Monnier-Williams' s modified method. In samples detected over 30ppm, 2 brown algae were 171.4ppm and 295.7ppm. By Zn powder reduction method, 54 dried seaweeds(54/1063, 5.08%) were positive reaction (1-30ppm). These were 28 dried lavers, 27 dried brown seaweeds and 2 sea cabbages. According to the results, the quality test for the dried seaweeds must be reinforced to supply safety food for the citizens.

서 론

해조류(seaweeds)는 미역, 다시마 등의 갈조류(brown algae)와 김, 우뭇가사리 등의 홍조류(red algae) 그리고 파래, 청각 등의 녹조류(green algae)로 분류된다¹⁾²⁾, 해태, 청태라고도 불리는 김(purple laver)은 홍조류 보라털과의 바다 김 속을 가리키며, 인류가 이용한 해조류 중 가장 오래된 것 중의 하나이다. 성분은 단백질이 30 % 이상, 지방은 1 % 이하, 탄수화물은 건조제품 중 약 50 % 를 차지하고, 비타민 A, B 를 비롯해 D, E 도 매우 풍부하며, 마그네슘, 인, 아연, 철분도 다량 함유되어 있다. 또한 육상 식물에는 함유되지 않는

요오드도 풍부하여 영양학적으로 중요한 역할을 한다. 맛 성분은 글루타민산, 알라닌, 글리신, 타우린 등에 의하며, 건조품의 경우 수분 함량이 6.2-11.1 %이다¹⁾³⁾⁴⁾.

미역은(brown seaweed)은 갑각, 해채라고도 하며 갈조류 곤포과에 속하는 해조류로, 한국 및 일본이 특산지이며, 한국 전 연안과 일본 남부, 북부에 분포한다. 우리나라에서는 전통적으로 산후 조리용으로 미역국을 이용해 왔는데 이는 미역이 요오드와 칼슘이 풍부하며, 철분 등의 미네랄도 많고, 단백질이 12.7 % ,탄수화물이 47.8 % 로써 영양이 매우 풍부하며 산모의 수유와 원기 회복에 도움을 주기 때문이다. 또한 아동식으로도 바람직한데 이는 칼슘(Ca)의 함량이 많고 인(P)과의 함량

비율이 좋다는 점 때문이다.¹⁾³⁾⁴⁾

파래(green laver)는 청태, 석순이라고도 하며 녹조류에 속하는 파래과의 해조이고, 김 양식의 망에 착생해서 김과 섞여서 생육되기도 한다. 이 경우, 섞인 채 채취되어 김과 함께 판에 떠서 혼합 김으로 팔리게 된다. 수분이 약 17.4 %이고, 특유의 향기는 디메틸 설파이드를 다량으로 함유하기 때문이며, 그 밖에 철, 칼슘, 비타민 C 등을 다량으로 함유한다⁴⁾.

우뭇가사리(ceylon moss, agar seaweed)는 다년생, 연골질이며 원주상이다. 세포 내 물질로서 한천(agar)이 존재하는데 한천은 칼슘, 인, 철분 등을 포함하며, 칼로리는 제로(zero)이다. 여름의 미각으로서 오래 전부터 친숙한 우무는 우뭇가사리류의 해조를 끓여서 체세포 사이에 함유되어 있는 한천질을 추출하고 그것을 식혀서 굳힌 것이다¹⁾³⁾⁴⁾.

식품 첨가제로서 오랜 역사를 갖고 있는 아황산염류는 주로 식품 내 효소에 의한 갈색화 현상의 방지, 방부, 산화방지제 및 환원제, 미생물에 의한 식품의 변질 방지 효과를 목적으로 사용되었고, 효소 및 비 효소적 갈변 작용 저해제 및 항균제로 주로 사용되고 있다⁵⁾. 본 실험은 국내산 및 수입산 건 해조류가 도매시장인 중부시장을 경유하여 서울 전역으로 유통되고 있는 바 이곳에서 시료를 채취하여 아황산염류의 사용 실태를 조사함으로써 건 해조류에서의 표백제 사용실태를 파악코자 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 시험재료

1999년 3월부터 2000년 8월까지 건 해산물 도매시장인 중부시장에 유통되는 건 해조류 1,063건에 대하여 직접 수거 검사를 실시하였다. 1,063건 가운데 미역(brown algae) 487건, 김(red algae) 427건, 다시마(sea cabbage) 116건, 파래(green algae) 22건 그리고 우뭇가사리(aga seaweed) 7건을 검사하였다.

2. 시험방법

식품공전⁶⁾의 아황산, 차 아황산 및 그 염류의 시험법에 준하여 실시하였는데, 간이 검사는 아연분말 환원법⁷⁾

에 의하여, 정밀 검사는 모니어-윌리엄스 변법⁶⁾⁷⁾에 의해 시행하였다.

1) 간이 검사 (아연 분말 환원법) : 고체 검체를 잘게 썰어서 잘 섞은 후 약 2g을 정량하여 증류수 10 ml를 넣은 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 진탕하였다. 아연분말(zinc powder, Kanto Chemical Co. Inc. Japan) 1-2g, 염산(HCl, Yakuri Pure Chemical Co. LTD. Japan)(1+1) 5 ml를 가한 후, 초산 납지(lead acetate standard test paper, Toyo Roshi Kaishi LTD, Japan)를 달아낸 실리콘 마개를 막고 약 10분 이상 실온에서 방치하였다. 이 때 초산 납지의 30 % 이상이 진한 흑갈색으로 변하면 아황산염류 30 ppm이상 함유로 추정하여 정밀검사를 실시하였다.

2) 정밀 검사(모니어-윌리엄스 변법) : 간이 검사 결과 아황산염류 함유량이 30 ppm 이상으로 추정되는 검체에 한하여 정밀 검사를 실시하였다. 1,000 ml 환저 플라스크에 증류수 200 ml를 넣고 100 ml 분액 깔대기에 4 N HCl 45 ml를 넣어두었다. 아린 냉각관에 물을 공급한 다음 가스 주입관을 통하여 질소 가스를 0.21 l/min 속도로 통과시키고 이 때 수기(∅ 25mm * 150mm)에 3 % 과산화수소 용액 30 ml를 넣었다. 15분 후 분액 깔대기(100 ml)를 떼고, 검체 100 g을 취해 분쇄기에 넣고 5 % 에탄올 용액 100 ml를 넣어 혼합한 후 이 가운데 20 g를 1000 ml 플라스크에 넣은 다음 100 ml 분액 깔대기를 부착한 후 코르크를 열어 수 ml가 남을 때까지 환저 플라스크에 주입하였다. 한 시간 45분 동안 가열한 후 수기를 떼고 가스 유도관(bubber) 끝을 소량의 3 % 과산화수소 용액으로 씻어 수기에 넣고 마이크로 뷰렛을 써서 0.01N NaOH Sol.으로 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하여 아래 공식에 따라 이산화황의 량을 산출하였다.

$$\begin{aligned} \text{이산화황}(\text{mg} / \text{kg}) &= 320 * V * f / S \\ 0.01 \text{ N NaOH Sol. } 1 \text{ ml} &= 320 \mu\text{g SO}_2 \\ V &= 0.01 \text{ N NaOH Sol.의 소비량(ml)} \\ f &= 0.01 \text{ N NaOH Sol.의 역가} \\ S &= \text{검체의 량(g)} \end{aligned}$$

결과 및 고찰

1. 아황산염류 간이 검사 결과

아연 분말 환원법에 의한 간이 검사 결과는 Table 1과 같았으며, 아황산염 함량이 1-5ppm 인 경우가 건 미역 9건, 김 8건 그리고 다시마 1건, 합계 18건이었고, 6-10ppm인 경우가 건 미역 9건 그리고 김 10건으로 합계 19건이었으며, 11-20ppm인 경우는 건 미역 7건, 김 7건 그리고 다시마 1건으로 합계 15건이었고, 21-30ppm인 경우는 김에서만 2건이었다. 결국 아황산염류 함량이 1-30ppm의 경우는 54건으로 전체 1,061건 가운데 5.1%를 차지하였다. 이는 1993년 燈子 등⁸⁾이 일본에서 각 식품의 아황산염류 함유량을 조사한 결과인, 건조 김 0.05이하 - 15.00 ppm, 구운 김 0.13-3.20ppm, 다시마 0.15 - 0.75 ppm 등과 일치함을 보여 준다. 기록된 아황산염류 함유량의 수치 (1-5 ppm, 6-10 ppm, 11-20 ppm, 21-30 ppm)는 모니어-윌리엄스 변법에 의한 결과 수치를 참고하여 아연 분말 환원법에서의 초산 납지의 흑갈색 변이 정도를 육안으로 판단하였다.

2. 아황산염류 정밀 검사 결과

모니어-윌리엄스 변법에 의한 정밀 검사 결과는 Table 2와 같았다. 아황산염 함량이 30 ppm 이상인 경우는 건 미역 2 건에서 171.4ppm과 295.7ppm으로 각각 나타나 식품 위생법⁶⁾상 규격기준을 초과하는 것으로 나타났다. 전체 시험 검체에 대한 아황산염류 규격 기준⁹⁾ 부적합(>30ppm)률은 0.19 % (2/1063)이었다. 그 외 아황산 염류 함량이 1-30ppm 인 경우가 '채래김' 2건에서 각각 10.4ppm, 12.0ppm으로, '김말이' 에서 21.6ppm으로 나왔고, 다시마 1건에서 16.3ppm으로 나타나 아황산염류의 휘발 가능성 등을 고려해 볼 때, 아황산염류가 문제시되고 있음을 알 수 있었다. 이는 1993년 燈子 등⁸⁾이 일본에서 조사한 최고치인 건조 김 15.00ppm, 구운 김 3.20ppm 그리고 다시마 0.75ppm보다는 높은 수치로 나타났다.

한편, 건 새우에서는 흑색 반점(black spot)이 생성되는 것을 방지하기 위할 뿐 아니라 보관 기간을 연장하기 위해 아황산염류가 상용화되고 있고⁵⁾, 건 해산물의 건조 시 자연 건조가 아닌 인공건조 방법을 연탄, 방커 C 유 등의 건조법으로 인해 아황산염류가 검출되는 것으로 밝혀졌으며⁵⁾¹⁰⁾, 일부 개발도상국에서는 아직도 장작을 때서 말리는 등 재래적인 건조 방법을 사용하고 있음으로 인해 동물성 식품에서의 아황산염류 검출이 여전히 많은

것으로 보고하고 있다⁵⁾ 정밀검사 결과 아황산염류 함량이 30ppm 이상인 건 미역 2 건 중에서 171.4ppm인 경우는 생산업자의 진술을 들어본 결과 건 미역 건조 시 방커 C유를 사용한 것으로 나타났으며, 295.7ppm인 경우는 해양에 폐유가 방출됨으로 인해 폐쇄된 미역 양식장에서 생산된 건 미역으로 확인되었다. 또한, 건조 김은 저장 유통조건이 적당하지 않으면 품질이 쉽게 변화하여 색택이나 향미 등이 나쁘게 되고, 김의 건조 시 열처리 온도가 낮을수록 색소 함량 감소가 적었고 저장중의 색소류의 안정도는 제품의 최종 수분함량에 따라 매우 다르다고 하였고¹¹⁾, 건조김 가공시 색소변화를 방지하기 위하여 항산화제 NaAr을 처리한 결과 효과가 있다고 하였으며, 김 중에서도 특히 phycobilin계 색소 단백질이 Chlorophyll에 비해서 안정하였다고 보고¹¹⁾되는 등 건조 해조류의 색깔 변화 및 변질을 방지하기 위한 노력이 많이 있었음을 알 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 건 해산물 도매시장으로 반입되는 건 해조류에 대한 아황산염류 분포를 조사한 결과 전체 시험 건 해산물 검체에 대한 아황산염류 부적

Table 1. Results of SO₂ screening test in 1,063 dried seaweeds by Zn powder reduction method

seaweeds	SO ₂ (mg/kg)					
	0ppm	1-5ppm	6-10ppm	11-20ppm	21-30ppm	1-30ppm
brown algae	462	9	9	7	0	25
red algae	402	8	10	7	2	27
sea cabbage	114	1	0	1	0	2
green algae	22	0	0	0	0	0
agar seaweed	7	0	0	0	0	0
total(1,061)	1,007	18	19	15	2	54

Table 2. Results of SO₂ test in dried seaweeds by Monier-Williams' s method

Species	Products	SO ₂ (mg/kg)	S*/US*(30ppm)
sea cabbage	boiled sea cabbage	16.3	S
brown algae	dried brown algae	171.4	US
	stone brown algae	295.7	US
red algae	dry laver	10.4	S
	dry laver	12.0	S
	boiled laver	21.6	S

*S = Suitable, US = Unsuitable

합률은 0.19 % (2/1063)이었고, 2건 모두 건 미역이 차지하여 다른 해조류에 비해 높은 부적합률을 보였으며, 폐유 오염된 해양 주변에서의 미역 양식과 방카 C유를 사용하여 미역을 말리는 점등이 아황산 염류 함유 미역의 원인인 것으로 나타났다. 또한 김, 건 미역 그리고 다시마 등에서도 제품 가공 시 아황산염류가 문제시되고 있음이 나타나 앞으로도 건 해조류에 대한 아황산염류 등 첨가물 검사가 강화되어야만 안전한 건 해조류가 시민에게 공급될 수 있으리라고 보여진다.

결 론

서울시내 건 해산물 도매시장인 중부시장으로 반입되는 건 해조류에 대한 아황산염류 함량을 조사한 결과 30ppm 이상을 함유하는 검체가 0.19 % (2/1063)이었고, 건 미역 2건에서 171.4ppm, 295.7ppm으로 모니어-윌리엄스 변법에 의한 검사 결과 나타났다. 아연분말 환원법에 의한 간이 검사 결과에서는 아황산염류 함량 1-30ppm인 경우가 전체 1061건 가운데 54건으로 5.1%를 차지하였고, 품목별로는 김 25건, 건 미역 27건 그리고 다시마 2건에서 반응을 보여 이들 품목들의 가공에 아황산염류가 문제시되고 있음이 나타났다. 앞으로도 건 해조류에 대한 아황산염류 등 첨가물 검사가 강화되어야만 안전한 건 해조류가 시민에게 공급될 수 있으리라고 보여진다.

참 고 문 헌

1. 박원기 : 한국식품사전, 신광출판사, 62-63, 83-84, 165-166, 317-318, 428(1991)
2. 김길환, 김창식 : 미역김의 제조와 이화학적 특성에 관한 연구 제 1보 : 미역김의 조직화학적 특성, 한국식품과학회지, 14(4):336-341(1982)
3. 식품재료사전편찬위원회 : 식품재료사전, 한국사전연구사, 118-129, (1998)
4. 함희진, 김무상 : 식품재료탐구(수산물편), 서울시보건환경연구원 자료집, 34-41,44-47, 85-92, 114(1999)
5. 함희진, 김무상, 최병현, 김명희 : 시판 건 해산물 중 아황산염류 함량 조사, 한국식품위생안전성학회지, 14(4):380-385(1999)
6. 한국식품공업협회 : 식품공전. pp 1124-1125 (1999)
7. 김창환, 문영덕, 양종범, 윤원호, 이치호, 고명수, 김대곤, 현재석 : 식품분석, 고문사, 서울 pp 268-272(1996)
8. 燈子, 藤原香里, 柿内 雅, 紫田 正, 内堀幸子, 古山みゆき, 兼田 登, 尾田美子, 藤原一也, 鈴木 廣, 伊藤志男 : 生鮮食品及び加工食品中の天然由来の亜硫酸含有量. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 34(4):303-313 (1993).
9. 한국식품공업협회 : 첨가물공전. p 237 (1999)
10. 전창희 : 무허가, 비위생 가공건어물, 조미 김의 문제, 현대해양. 206:30-33 (1987).
11. 김영동, 김동수, 김영명, 신동화 : 건조 김의 저장 중 품질특성 변화, 한국식품과학회지, 19(3):206-211(1987)