

구리냄비의 구리용출에 미치는 산성조미료의 영향

한재숙 · 최영희 · 김명선* · 송주은** · 南出隆久***

영남대학교 생활과학대학 가정관리학과, 태성대학 관광호텔조리과*,
동우대학 호텔외식산업과**, 京都府立大學 人間環境學部 食保健學科***

The Effect on Copper Dissolution from Copper Cookware by Acid Condiments

Jae-Sook Han, Young-Hee Choi, Myung-Sun Kim*, Joo-Eun Song**
and Takahisa Minamide***

Department of Home Management, Yeungnam University, Korea

*Department of Tourism Hotel Cuisine, Taesung College, Korea**

*Department of Hotel Food Service, Dong-U College, Korea***

*Department of Food and Health, Kyoto Prefectural University, Japan****

Abstract

Effects of acetic acid, malic acid and citric acid on copper dissolution from new and used copper saucepans at different concentrations (0, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0%), different boiling times (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60mins.), and different temperatures (5, 20, 40, 60, 80, 100°C) were investigated. As acetic acid concentration increases, copper content increases. Copper dissolution concentration from copper saucepans at boiling in malic acid increases more than in acetic acid or citric acid. At above 60°C, as the temperature increases, the concentration of copper dissolved from copper saucepans also increases. As boiling time increases, the concentration of copper dissolved from copper saucepans also increases. In addition, through repeated use, the concentration of copper increases as well. And copper concentration dissolves in large amounts from used saucepans rather than new saucepans. The dissolution of copper with distilled water by repeated use does not dissolve at all, 1% acetic acid dissolves in large quantities.

Key words: copper, saucepan, acetic acid, malic acid, citric acid.

I. 서 론

구리는 사람에 있어서 대표적인 필수금속으로서 태고로부터 환경 중에 상당히 많은 양이 존재하고

있다. 체내에 섭취되는 구리의 대부분은 음식물과 물을 통하여 경구적으로 섭취되며, 그 양은 음식물의 종류, 음식물이 자라는 토양, 구리 함유 농약, 급수설비에 쓰이는 구리, 식기로서 쓰이는 구리에 따라 달라진다.

구리는 철분 흡수와 이용을 도와 해모글로빈 형성을 촉진시키는 역할을 하여 빈혈을 예방한다. 또한 아미노산, 지방산, 비타민 등과 함께 정상적인 대사 과정에 필요하다. 그러나 인체는 구리를 합성하지 못하므로 섭취를 통하여 일정량을 공급받아야 한다¹⁾.

다른 영양소와 마찬가지로 구리의 경우도 과일 및 부족에 따른 여러 가지 증상을 나타내지만 미량금속에 대한 관심을 가지게 된 역사는 그리 길지 않다. 우리나라의 경우 잔류농약에 대하여는 1968년부터 모니터링 사업을 실시하였으나 중금속에 대하여는 1985년부터 연차로 식품별 모니터링 결과가 발표되고 있다. 식품군별 함유량은 패류에서 가장 많이 검출되어 3.69 mg/kg이었으며 다음은 두류와 곡류로 각각 2.45 mg/kg, 1.9 mg/kg으로 조사되었다²⁾. 충북지역에서 생산된 주요 농산물 중의 미량금속에 관한 조사연구³⁾에서도 채소류는 마늘, 시금치, 고추순으로 구리함량이 높았으며 곡류인 쌀의 경우는 1.06 mg/kg이었다.

구리의 섭취량에 대하여는 우리 나라는 미국의 NRC(National Research Council)에서 설정한 기준을 참조하여 성인의 1.5~3mg/day을 책정하였다⁴⁾. 조사에 의하면 우리 나라 농촌 성인 남녀의 평균 구리 섭취량은 2.23~3.41 mg/day로 다소 높게 나타났고⁵⁾, 여대생의 경우는 1.44 mg/day로 보고되었다⁶⁾. 그러나 식품의약품 안전청의 중금속에 대한 모니터링 조사결과 구리 섭취량은 성인(체중 60 kg)의 경우 약 1 mg정도이며 이는 구리 잠정일일섭취허용량 30 mg의 약 3%에 불과하여 우리 나라의 경우 여러 식품을 통해 더 많이 공급되는 것이 바람직하다는 결론으로 미루어 구리의 섭취에 보다 많은 관심을 기울여야 할 것으로 생각된다.

한편, 식초와 같은 산성조미료는 식품산업에 있어 가장 기능적인 소재의 하나로 식품에서 다양한 목적으로 쓰이고 있다. 산은 pH를 조절하고 식품을 보존하며 비효소적 갈변을 방지할 뿐만 아니라 금속이온과 킬레이트결합으로 산화방지를 위한 상승제로 작용하고 가장 중요하게는 밀가루에 첨가되어 품질을 향상시킬 수 있다⁷⁾. 또한 식초를 비롯한 산성조미료는 특히 찌에서의 칼슘의 용출을 증대시킬 뿐 아니라 흡수에도 유리하다는 보고와 같이 산성조미료를 이용한 칼슘의 가용화에 대한 연구⁸⁻¹⁰⁾는 활발한 편

인데 비하여 그러한 재료를 담은 특정재질의 조리기구로부터의 금속 용출에 미치는 산의 영향에 대하여는 연구가 미흡한 실정이다.

조리기구의 재료로서는 알루미늄, 철, 구리가 많이 사용된다. 구리는 은에 이어 두 번째로 열전도가 좋아 가열 조리용기로 사용하는 일이 많다. 그러나 내식성이 알루미늄과 스테인리스에 비하여 떨어지고 공기 중의 수분과 탄산가스에 의하여 녹청이 발생하여 식품오염의 원인이 되므로 근래에는 조리기구 제작시 니켈이 함께 사용되기도 한다.

지금까지 조리기구에서 금속의 용출에 대한 연구는 산성조미료에 의한 알루미늄과 철의 용출에 관한 일부의 연구가 있을 뿐이다^{11,12)}. 따라서 조리기구에서의 금속 용출에 대한 기초연구의 하나로 알루미늄과 철에 이어 구리에 대하여도 초산, 사과산, 구연산과 같은 산성조미료를 사용하였을 때 산의 종류와 온도, 시간 등 조리조건이 냄비로부터 구리의 용출에 미치는 영향에 대하여 몇 가지 결과를 얻었기에 보고하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

산성조미료는 초산, 구연산(무수), 사과산을 사용하였으며 구리냄비는 직경 20 cm, 두께 1 mm, 높이 12 cm의 것을 사용하였다.

2. 시료의 조제

아세트산, 구연산, 사과산은 증류수로 0, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0%의 농도가 되도록 희석하였다. 희석한 용액을 구리냄비에 넣고 실온에서 30분간 방치한 다음 끓을 때까지는 강한 불로 하고 끓으면 그것을 유지할 정도로 화력을 조절하면서 30분간 가열하였다. 증발에 의한 액체의 감소는 증류수를 보급하여 일정용량을 유지시켰다. 열원은 2300 kcal/h의 가스를 이용하였다.

3. 구리의 분석방법

구리는 원자흡광광도계에 의하여 324.7 nm의 파장에서 측정하였다.

용출량의 계산은 유기산 용액 2ℓ를 넣어 시료를 조제하고 용액 2ℓ를 넣었을 때 2ℓ의 용액이 집하는 면적을 계산해서 100cm²당 용출량을 계산하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 산의 종류와 농도에 따른 구리 용출량의 변화

일반적인 산성조미료로 흔히 사용되는 것이 초산, 구연산, 사과산, 유산 등이다. 이 중 초산, 구연산, 사과산의 농도를 달리하여 그에 따른 구리용출량을 조사한 결과는 Fig. 1과 같으며 각각의 농도에서 30분간 가열한 후 용출량을 구하였다.

구리의 용출은 1.0%까지는 산의 종류에 관계없이 농도가 진할수록 완만한 증가를 보이고 용출량도 비슷한 수준이나 2.0%에서는 구연산 > 사과산 > 초산의 순으로 용출량에 차이를 보이다가 4.0%에서는 사과산의 용출량이 0.716 mg/100 ml, 구연산이 0.516 mg/100 ml, 초산이 0.277mg/100ml로 사과산의 용출량이 급격히 증가하여 초산에 비하여 약 2.5배, 구연산의 약 1.9배의 용출율을 나타내었다. 4%의 경우 알루미늄 냄비에 대한 실험¹¹⁾에서는 초산 > 사과산 > 구연산순으로 알루미늄의 용출이 많았던데 비하여 철냄비¹²⁾와 구리냄비는 사과산 > 구연산 > 초산순으로 나타나 같은 경향을 나타내었다. 용출량의 전반적인 경향은 알루미늄과 구리에 있어서는 모든 종류의 산에서 3 mg/100 ml의 용출을 보였지만 철냄비의 경우에는 4% 사과산에서 128.76 mg/100 ml의 많은 용출을 보여 재질간에 큰 차이를 나타내어 재질에 따라

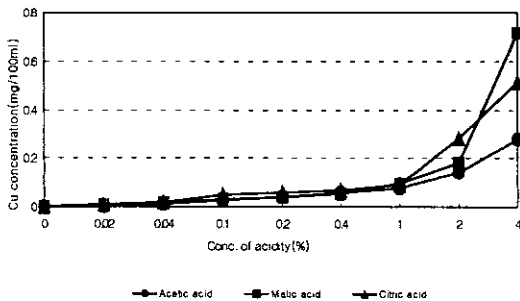


Fig. 1. Variation of Cu quantity dissolved from copper pan for 30 min, boiling in acetic, malic and citric acid solution.

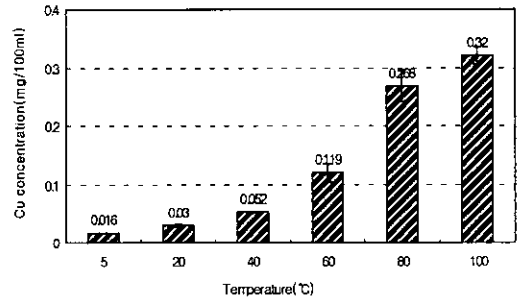


Fig. 2. Change of Cu concentration in different temperature of 1% acetic acid solution for 30 min.

산의 영향이 있음을 알 수 있었다.

2. 산성조미액의 온도에 따른 구리 용출량

1% 초산 용액을 5, 20, 40, 60, 80, 100°C에서 각각 30분간 구리냄비에 두었을 때 용출된 구리함량은 Fig. 2와 같다. 온도의 상승에 비례하여 구리의 용출량이 증가하여 5°C에서는 0.016 mg/100 ml이지만 80°C에서는 0.268mg/100ml의 용출을 나타내어 약 17배의 증가를 보였다. 알루미늄의 경우 5°C와 20°C에서는 거의 용출이 없었던 것과는 대조적으로 철과 구리는 5°C의 저온에서도 미량의 용출이 있었다. 공통적으로 세 금속 모두 80°C 이상에서는 급속한 증가를 보여 산의 농도는 진할수록, 가열온도는 높을수록 용출량이 많았다.

3. 가열시간에 따른 구리 용출량

Fig. 3은 1% 초산 용액을 냄비에 넣고 30분간 방치한 다음 끓여 가열시간과 용출량과의 관계를 조사한 결과이며 시료는 30분간 방치한 다음 가열하지 않

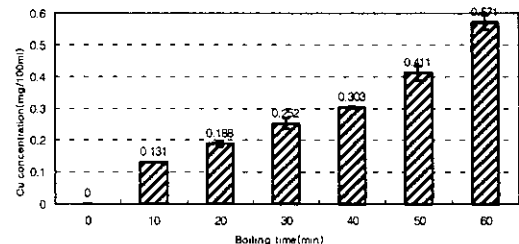


Fig. 3. Variation of Cu concentration in 1% acetic acid solution boiled for variety time by copper pan.

고 측정된 것을 0분으로 하였다. 따라서 10분은 30분 방치후의 10분 가열을 의미한다. 30분 방치후 가열을 하지 않은 대조군에서는 구리가 전혀 검출되지 않았으나 10분 가열에서는 0.131mg/100ml의 용출을 보이기 시작하여 가열시간에 따라 용출량이 점차 증가하였으며 60분 가열에서는 0.571mg/100ml로 0분에 비하여 약 4배의 증가를 보여 가열시간이 길수록 용출량이 많았다.

4. 구리냄비의 사용횟수에 따른 구리 용출량

구리냄비 두 개 중 하나는 증류수를 넣고 30분간 방치한 후 가열하지 않고 측정된 것이고 다른 하나는 1% 초산 용액을 넣고 30분간 방치한 후 30분 가열한 다음 구리의 용출량을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 측정치는 동일한 냄비에 동일한 방법을 10회 반복하였을 때 냄비로부터 구리 용출량을 조사하였다. 증류수를 사용한 경우는 30분 가열을 3회 반복할 때까지 구리가 검출되지 않다가 4회째에 0.007 mg/100 ml로 미량이 검출되다가 다시 감소하여 10회 반복사용에서도 거의 검출이 없는 것으로 미루어 증류수는 구리용출에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그러나 1% 초산의 경우는 30분 방치 후 가열하지 않고 측정된 값에서도 0.015 mg/100 ml의 구리가 검출되었고 이후 반복사용에 따라 급격한 증가를 보이기 시작하면서 3회 사용째에는 0.346 mg/100 ml로 23배의 용출을 보이지만 그 이후 7회째까지 감소하다가 다시 증가하는 추세로 미루어 초산과

같은 산성조미료는 반복사용에도 지속적으로 구리 용출에 영향을 미칠 수 있음을 시사하였다.

5. 새 냄비와 오래 사용한 냄비의 사용횟수에 따른 구리 용출량

Fig. 5는 새 냄비와 50회 이상 사용한 냄비로부터의 구리 용출을 알아보기 위하여 1% 초산 용액을 넣고 30분간 가열한 후 구리 용출량을 측정된 것으로 10회 반복하여 그 변화를 측정된 것이다. 새 냄비의 경우는 Fig. 4에서처럼 3회째까지 급격한 증가를 보이다가 이후 감소, 다시 증가하는 추세를 보였다. 그러나 오래 사용한 냄비에서는 1회째에 0.842mg/100ml의 용출을 보여 새 냄비의 0.088mg/100ml에 비하여 약 10배의 용출량을 나타내어 오래 사용한 냄비가 새 냄비보다 구리의 용출이 많았다. 알루미늄과 철냄비를 사용하였을 경우엔 새냄비에서의 알루미늄과 철의 용출이 많았던 결과와는 반대의 결과를 보였는데 구리 냄비의 경우는 녹청을 방지하기 위하여 니켈 등으로 표면을 코팅 처리하여 시판되므로 오히려 처음 사용하는 새냄비에서의 구리 용출이 낮은 것으로 판단된다.

이상과 같이 구리냄비에서 산성조미료에 의한 구리 용출은 낮은 농도에서는 산의 종류에 큰 차이를 보이지 않았지만 농도가 높아지면 산의 종류에 따라 용출량에 큰 차이를 보여 사과산에서의 효과가 가장 컸으며 조미액의 온도와 가열시간에 있어서는 온도가 높을수록 그리고 가열시간이 길수록 용출량이 증

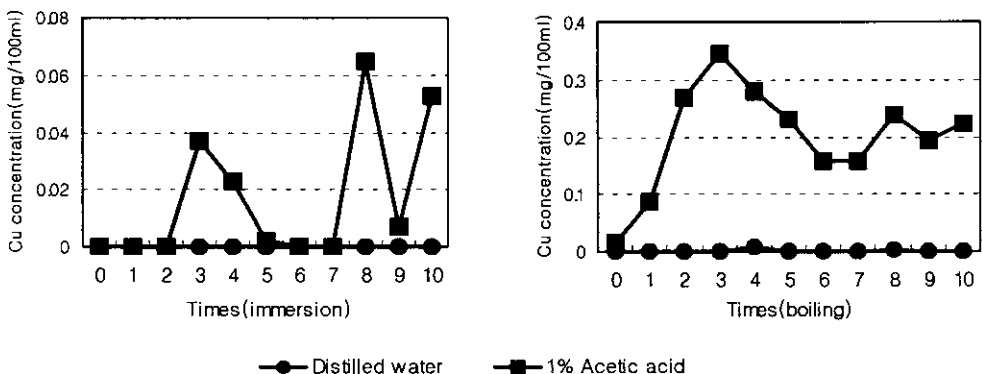


Fig. 4. Changes of Cu concentration to copper pan immersion and boiling 30 min. with distilled water and 1% acetic acid by use repeated of copper pan.

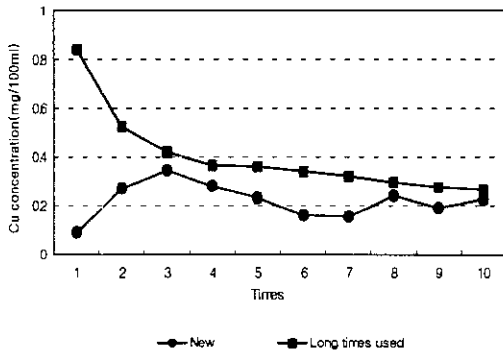


Fig. 5. Changes of Cu concentration in 1% acetic acid solution with new and long times used copper pan.

가하였지만 전반적으로 많은 양이 용출되지는 않아 구리 용출에 대한 산성조미료의 영향은 알루미늄이나 철에 비하여 상당히 낮다고 할 수 있다. 식사로부터 섭취한 구리는 체내 구리 요구량에 따라 다르기는 하나 약 10~55%가 흡수되므로 흡수율이 낮다고 할 수 있다. 사람이 건강을 유지하기 위하여는 여러 가지 이유로 하루 식사 중 특히 미량의 구리가 제공되어야 한다. 식물과 동물 역시 건강한 성장을 위하여 구리가 요구되며 이로 말미암아 먹이 사슬을 통해 사람에게 혜택을 줄 수 있다. 구리는 식품류에서 즉시 이용할 수 있으며 추가의 복용을 요구함이 없이 적절한 하루의 구리 필요량이 정상의 균형식으로 제공되는 것이 가장 바람직하다¹⁾. 그러나 식습관의 변화와 의학적으로 제한된 조절식의 도입은 구리의 부적절한 섭취를 초래할 수 있다는 점에서 구리의 섭취에 관심을 기울여야 할 것으로 사료된다.

IV. 요약

알루미늄 및 철과 함께 조리기구의 재질로 많이 사용되고 있는 구리냄비로부터 산성조미료에 의하여 구리성분이 얼마나 용출되는지를 알아보기 위하여 초산, 구연산, 사과산을 처리하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 초산, 구연산, 사과산에 대한 구리의 용출량은 사과산, 구연산, 초산 순이었으며 산의 농도에 비례하여 증가하였다. 그 중에서도 4% 사과산에서의

용출량이 특히 많았다.

2. 산성 조미액의 온도에 따른 구리의 용출은 온도의 상승에 비례하여 용출량이 증가하여 20°C에서는 0.030 mg/100 ml로 약 2배의 증가를 보였으며 80°C에서는 0.268 mg/100 ml의 용출을 나타내어 약 17배의 용출량을 나타내었다.
3. 1% 초산 용액을 이용하여 구리냄비로부터 가열 시간에 따른 구리 용출량을 조사한 결과 가열을 하지 않고 측정하였을 때는 구리가 검출되지 않았으나 10분 가열에서 0.131mg/100ml의 용출을 보이다가 60분 가열에서는 약 4배로 증가하여 가열시간이 길수록 용출량이 많아졌다.
4. 구리냄비의 사용횟수에 따른 구리 용출량은 증류수를 사용한 경우는 반복 사용하여도 거의 용출이 없었지만 1% 초산을 사용한 냄비에서는 사용횟수에 비례하여 구리 용출이 증가하였는데 3회 사용시까지 급격히 증가하다가 이후 감소와 증가가 반복되어 산에 의한 영향이 지속되었다.
5. 새 냄비와 오래 사용한 냄비의 사용횟수에 따른 구리 용출량은 오래 사용한 냄비에서의 용출량이 새 냄비보다 많았다.

V. 참고문헌

1. Copper in Human Health. (<http://environment.copper.org/uk/uk96.htm>:2000. 5. 30).
2. Korea Food and Drug Administration: Foods and Metals. 1999.
3. Hwang E. J. : A Study on the Trace Metal Contents in Food (<http://here.provin.chungbuk.kr/metal-contents.html> :2000. 5. 25).
4. The Korean Nutrition Society: Recommended Dietary Allowances for Koreans, 6th Revision, 1995.
5. Sung C. J., Choi M. K., Jo J. H, and Lee J. Y.: Relationship Among Dietary Intake, Blood Level, and Urinary Excretion of Minerals and Blood Pressure in Korean Rural Adult Men and Women. Korean J. Nutrition, 26(1): 89-97, 1993.
6. Jang S. Y., Choi I. S. and Oh S. H.: A Study

- on the Intake-Balance of Iron, Copper and Cobalt of College Women in Korea. *J. Lorean Soc. Food Nutr.* 20(1): 78-88, 1991.
7. Pam H. and Mina R. M.: Flavor Characters of Lactic, Malic, Citric, and Acetic Acids at Various pH Levels. *J. of Food Sci.*, 60(2): 384-388, 1995.
 8. Fukaya M., Takasu A., Yamada E., Tsukamoto Y. and Furukawa Y.: Characterization of Solubilization of Insoluble Calcium and Magnesium with Various Kinds of Vinegar. *Nippon shokuhin Kagaku Kogaku kaishi*, 45(11): 655-662, 1998.
 9. Hatae K., Ohnuma Y. and Shimada A.: Effects of Vinegar-Curing on the Chemical and Physical properties of the Salmon-Nose-Car tilage. 37(7): 505-510, 1990.
 10. Minamide T., Yokoyama M. and Hata A.: Effect of Vinegar on Calcium Leakage from Chicken Meat and Bone. Laboratory of Cookery Science, Department of Food Science and Nutrition, Kyoto Prefectural University, 47 · 48: 11-14, 1996.
 11. Kim M. S., Han J. S. and Minamide T.: The Effect of Acid Condiment and Cooking Condition on Aluminum Dissolution from Aluminum Cookware. *J. of Korean Home Economics Association*, 38(2): 21-26, 2000.
 12. Kim M. S., Han J. S. and Minamide T. : The Effect on Iron Dissolution from Iron Cookware by Acid Condiment. *J. East Asian Soc. Dietary Life*, 9(4): 483-488, 1999.