

貝類의 加工適性

2. 바지락 重金屬含量的 時期的 變化

李應昊* · 柳炳浩* · 梁升澤**

(1975年 6月 9日 接受)

SUITABILITY OF SHELLFISH FOR PROCESSING

2. Seasonal Changes in Heavy Metal Content of Baby Clam

Eung-Ho LEE*, Byeong-Ho RYU* and Syng-Tack YANG***

Heavy metal content have been determined in baby clams from March 1973 to April 1974 in Depori, Samchunpo, Korea.

Monthly changes of mercury, lead, copper and cadmium in the samples were irregular but as a whole, the content of mercury, lead, copper and cadmium were relatively high in summer season. The content of total mercury, lead, copper and cadmium in the samples ranged from 0.003 to 0.038 ppm, 0.096 to 0.921 ppm, 0.023 to 0.139 ppm and 0.009 to 0.038 ppm respectively.

In the consideration of heavy metal content, it was concluded that baby clams in Depori, Samchunpo, Korea is suitable for processing materials.

緒 言

中毒性 重金屬은 自然環境에 버려지면 그량이 微量 일지라도 일단 生物체에 蓄積되고, 이 生物체를 사람이 食品으로서 攝取하면 人体에 蓄積되어 결국 中毒을 일으키는 무서운 公害物質이다.

著者들은 바지락의 加工適性を 判定하기 위한 基礎資料의 하나로서 前報(李등, 1975)에 이어 바지락에 대하여 1973年 3월부터 1974年 4월까지 水銀, 납, 구리, 카드뮴의 含量을 月1회씩 測定하였다.

材料 및 方法

1. 試料

慶南 三千浦市 大浦里 바지락 養殖場에서 三年生 바

지락 *Tapes japonica*를 採取하여 實驗室에 運搬하여 살아 있는 것을 除殼한 다음 軟體部(可食部)全体를 風乾試料를 調製하여 分析에 使用하였다(Fig. 1).

2. 重金屬의 定量

(1) 水銀

還元氣化法(新奈縣公害對策事務局, 1974; 日本分析化學關東支部, 1972)으로 定量하였다.

a. 試藥

鹽化第一주석溶液: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g에 0.5N 황산(15→1,000)을 加하여 溶解시킨 후 100ml로 하였다.

100 ppm 水銀標準液: 鹽化號二水銀 0.135g에 10% 황산(5.7→100) 10ml 및 물을 加하여 溶解시킨다. 이것을 measuring flask에 옮겨 攪拌간산칼륨溶液(1→300)을 液이 紅色을 나타낼때 까지 滴加한 다음 물을 加하여 1l로 하여, 사용할때는 필요에 따라 물로써 一定比率로 희석하였다.

*釜山水產大學 食品工學科, Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Busan, Busan, Korea

**濟州大學 食品工學科, Dept. of Food Technology, Jeju College

100ppm 水銀標準液 1ml=100μgHg

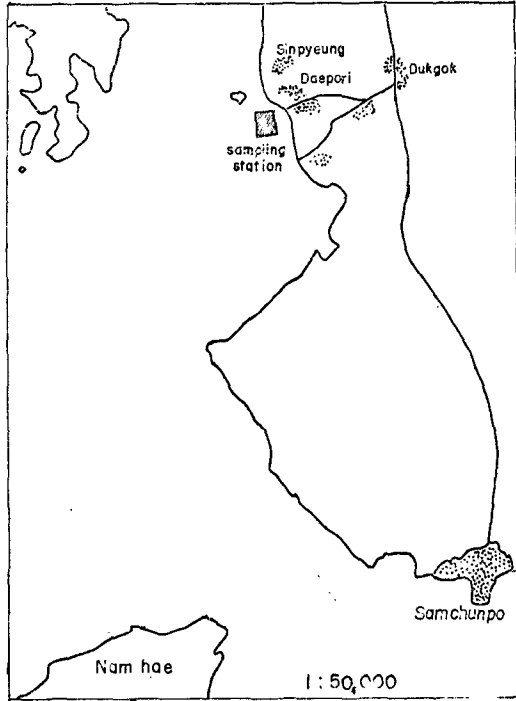


Fig. 1. Sampling station.

b. 試驗溶液

風乾試料 5~10g를 精稱하여 round flask에 넣고, 황산 20ml를 加하고, 다음에 질산 30ml를 淸淸히 加한다. 환류냉자기를 붙여 加熱하여 褐色연기가 없어질 때 까지 계속 加熱한다. 이때, 液의 색이 無色 또는 淡黃色의 투명한 液이 되지 않을 때는 일단 冷却시킨 후, 질산 30~50ml를 加하여 液이 無色 또는 淡黃色의 투명한 液이 될 때 까지 加熱한다. 冷却後 과망간 산칼륨 1g를 加하여 加熱하였을 때, 紫色이 없어야 다시 과망간산칼륨 1g를 加하여 약 30分間 加熱을 계속하여도 液의 紫色이 消失되지 않을 때 까지 操作을 되풀이 한다. 冷却後 液의 色이 無色 투명하게 될 때 까지 20% 염산 hydroxylamine 溶液을 加한 다음 물을 加하여 300ml로 하여 試驗溶液으로 하였다.

c. 對照試驗溶液

試料代身 물을 取하고 (b)와 똑 같은 操作으로 만든 溶液을 對照試驗溶液으로 하였다.

d. 定量操作

試驗溶液 10ml를 水銀還元氣化裝置의 試驗溶液병에 取하고, 여기에 10N 황산(300→1,000) 10ml를 加하여 裝置에 連結한다. 다음에 이 試驗溶液에 鹽化第一 주석 溶液 10ml를 加하여 바로 密閉시키고, 流速 1.5l/min로 空氣를 순환시키고, 記錄計의 指針이 상승하여 一定한 값을 나타낼 때 253.7nm에서 原子吸光

度를 測定하였다. 같은 操作을 對照試驗溶液에 대해서 도 行한다.

$$\text{總Hg(ppm)} = 0.1 \times V$$

$$\times \frac{A - A_b}{A_s - A_0} \times \frac{\text{시험용액전량}}{V} \times \frac{1}{\text{시료채취량(ml)}}$$

A_s : 표준용액의 흡광도

A_0 : 물의 흡광도

A : 시험용액의 흡광도

A_b : 대조시험용액의 흡광도

v : 물(ml)

V : 대조시험용액(ml)

(2) 카드뮴, 납, 구리

a. 試驗

카드뮴標準原液: 金屬카드뮴(99.9%以上) 0.100g를 10% 질산(10.5→100) 50ml에 加하여 녹인다. 이것을 measuring flask에 옮겨 물을 加하여 1/로하여 필요에 따라 물로써 一定比率로 희석하여 사용한다.

카드뮴標準原液 1ml=100μgCd

납標準原液: 질산납 0.160g에 10% 질산(10.5→100) 100ml를 加하여 녹인다. 이것을 measuring flask에 옮겨 물을 加하여 1/로한다.

납標準原液 1ml=100μgPb

구리標準原液: 황산동(CuSO₄·5H₂O) 0.394g에 물 약 200ml 및 10% 황산(5.7→100) 10ml를 加하여 녹인 다음 measuring flask에 옮겨 1/로 하여 구리標準原液으로 한다.

구리標準原液 1ml=100μg Cu

b. 試驗溶液 및 對照試驗溶液 調製

試驗溶液: 風乾試料 5~10g를 kjeldahl 分解플라스크에 넣어 황산 20ml 및 질산 30ml를 淸淸히 加하고 加熱하여 褐色의 연기가 發生하지 않을 때 까지 加熱한다. 이 때 플라스크의 分解液이 無色 또는 淡黃色이 되면 冷却시킨 후 물 50ml와 포화수산화모늄 溶液 25ml를 加하여 황산의 白色연기가 날 때 까지 加熱한다. 이를 冷却後 물을 加하여 200ml로 하여 試驗溶液으로 한다.

對照試驗溶液: 試料代身 같은 量의 물을 加하여 試驗溶液 調製때와 같은 方法으로 調製하여 對照試驗溶液으로 하였다.

定量操作: 試驗溶液 10~50ml를 분액깔때기에 취하고, 여기에 25% 구연산암모늄 용액 10ml 및 bromthymol blue 2 방울을 加하고, 液이 黃色에서 綠色이 될 때 까지 암모니아水로써 中和시킨 다음 황산암모늄 용액(40→100) 10ml 및 물을 加하여 200ml로 한다.

여기에 10% sodium diethylthiocarbamate(DDTC) 용액 10ml를 추가하여, 數分間 放置한 후 methylisobuthylketone(MIBK)층을 分取하여 카드뮴은 228.8nm에서 283.3nm, 구리는 324.7nm에서, 吸光度를 測定하였다.

$$Cd(ppm) = 1 \times V \times \frac{A - A_0}{A_s - A_0} \times \frac{\text{시험용액전질량}(ml)}{V} \times \frac{1}{\text{시료채취량}(ml)}$$

$$Cu(ppm) \text{ 및 } Pb(ppm) = 10 \times V \times \frac{A - A_0}{A_s - A_0} \times \frac{\text{시험용액전질량}(ml)}{V} \times \frac{1}{\text{시료채취량}(ml)}$$

A_s, A_0, A, A_b, v, V 는 總水銀때와 같다.

結果 및 考察

加工原料로서의 適否를 判定하기 위한 基礎資料를 얻기 위하여 總水銀, 카드뮴, 구리, 납含量的 月別變化를 實驗한 結果는 Table 1과 같다.

水銀과 구리: Fig. 2에서 보는바와 같이 時期的으로 是增減이 甚하였다. 구리는 3월부터 急增하여 5월에 peak를 이루고 6월에 急減하였다가 7월부터 다시 增加하기 시작하여 10월에 다시 높은 값을 나타내고 11~12월에 약간 減少하였다가 1월에 다시 增加하였다가 2월에 急減하였다.

Table 1. Monthly changes of the content of heavy metal in baby clam

Month	Moisture (%)	Heavy metal (ppm)			
		Total mercury	Copper	Lead	Cadmium
1973, 3	76.3	0.004	0.043	0.712	0.038
4	76.4	0.014	0.085	0.124	0.011
5	77.4	0.027	0.139	0.183	0.024
6	78.4	0.007	0.023	0.770	0.037
7	77.9	0.003	0.044	0.921	0.038
8	79.3	0.038	0.092	0.382	0.031
9	80.9	0.028	0.071	0.633	0.031
10	81.1	0.018	0.116	0.096	0.012
11	81.7	0.008	0.080	0.214	0.017
12	81.8	0.020	0.066	0.329	0.015
1974, 1	79.4	0.035	0.093	0.431	0.009
2	79.0	0.018	0.034	0.546	0.011
Range		0.003 ~ 0.038	0.023 ~ 0.139	0.096 ~ 0.921	0.009 ~ 0.038
Average		0.018	0.074	0.445	0.023

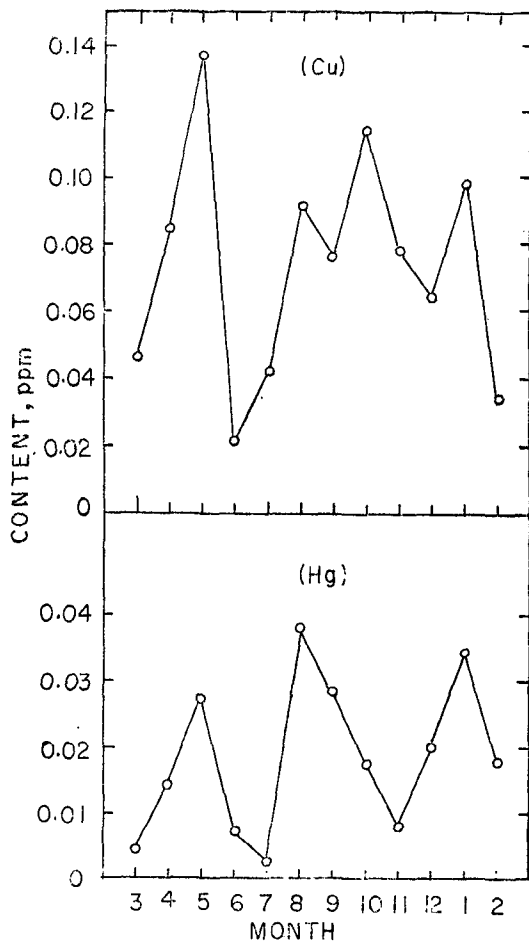


Fig. 2. Monthly changes of copper and total mercury in baby clam.

水銀은 3월부터 增加하여 5월에 높은 값을 나타내고 6~7월에 急減하였다가 8월에 peak를 이루고 9월부터 점차 減少하여 11월에 낮은 값을 나타내지만 12월부터 1월까지 急增하였다가 2월에 다시 減少하였다.

이처럼 時期的으로 變化가 甚한 原因에 대해서는 究明된 資料를 찾아 볼 수 없었다.

海水中の 水銀의 平均濃度는 3×10^{-5} ppm라고 Saliva(1973)는 引用하고 있다. 水銀은 水銀化合物을 含有한 물 또는 먹이를 취함으로써, 피부, 아가미와 같은 自由表面을 통하여 生物에 吸收되고, 陸上動物에 있어서는 水銀의 蒸氣를 吸入함으로써 吸收된다.

海産物에 있어서 水銀의 蓄積 및 濃縮에 대하여 부유생물, 小型魚, 大型魚 이러한 단계로 올라 갈수록 水銀이 濃縮되어 가는가에 대해서는 아직 定說이 없고

相反된 結果를 報告하고 있다(鈴木, 1974). 그러나 一般的으로 魚체가 큰 것 일수록 水銀濃도가 높아지므로, 食物連鎖에서 上位를 차지하는 大型魚는 比較的 水銀濃도가 높은 먹이를 攝取하는 기회가 많기 때문에 잡치같은 大型魚는 水銀濃도가 높아진다고 볼 수 있다.

水銀의 生物學的 半減期는 無機水銀의 경우 哺乳類, 魚類 모두 數日間의 짧은 期間이지만, 메틸水銀인 경우 사람은 약 70일이지만, 魚介類는 數百日에서 1000日以上 長期間이 된다. 이처럼 排泄速度가 늦기 때문에 外部에서 吸收, 蓄積이 겹쳐지므로 나이가 많을 수록 水銀濃도가 높아진다고 생각할 수 있다.

食品中の 水銀含量에 대한 例를 보면 玄米 0.06~0.14 ppm, 野菜類 0.005~0.08 ppm, 果實類 0.005~0.01 ppm, 肉類 0.8~0.1 ppm, 魚貝類 0.05~1.0 ppm라고 하였는데(日本分析化學關東支部, 1972), 本實驗結果 Table 1에서 보면 總水銀은 0.003~0.088 ppm 이므로 加工原料로서 安全하다고 볼 수 있다.

구리含量的 時期的인 變化範圍는 0.023~0.139 ppm로서 汚染되지 않은 食品中の 一般的인 구리含量範圍 0.1~10 ppm內에 들어간다.

魚介類 特히 鮑은 養殖中에 海水中の 구리를 극도로 흡수하므로 灣內 工場廢水가 海水에 흘러 들어와 구리의 濃도가 一時的으로 높게 되던 600~900 ppm에 달한다는 Ikuta(1968, a, b)의 報告가 있다.

田中등(1974)이 바지락에 대하여 報告한 것을 보면 總水銀이 흔적~0.08ppm, 구리가 1.38~1.63ppm로서 本實驗 結果보다 약간 높은 값이었다.

카드뮴 및 납 : Fig. 3에서 보는 바와같이 含量的 差異는 있지만 카드뮴과 납은 時期的으로 거의 비슷한 變化傾向을 찾아 볼 수 있었다. 카드뮴은 5월부터 增加하기 시작하여 6~9월에 含量이 높고 10월부터 急減하여 2월까지 큰 變動이 없다가 3월에 急增하였다가 4월에 急減하였다. 납은 4~5월이 含量이 낮고, 6~7월에 急增하였다가 8~9월 약간 減少하고 10월에 다시 急減하였다가 11월부터 점차 增加하여 3월에는 比較的 높은 含量을 나타내었다.

食品中の 카드뮴含量에 대한 法律規制를 보면 日本에서는 厚生省告示로서 食品衛生 基準에 對해서는 1.0 ppm 以下라고 되어있다. 한편 水産物에 대한 明確한 許容基準은 없다.

田中등(1974)의 日本産 바지락에 대하여 報告한 것을 보면, 카드뮴은 0.03~0.23 ppm, 납은 흔적~0.65 ppm였다.

本實驗結果 時期的인 含量變化 範圍를 보면 카드뮴

0.009~0.038 ppm, 납이 0.096~0.921 ppm로서 田中등(1974)의 結果보다 낮은 含量이고, 食品衛生 基準으로 미루어 보아 加工原料로서 安全하다고 볼 수 있다.

水銀, 구리, 납, 카드뮴 모두 時期的으로 變化가 심하였고 大體的으로 보아 모두 여름철에 含量이 높은 傾向을 찾아 볼 수 있었다.

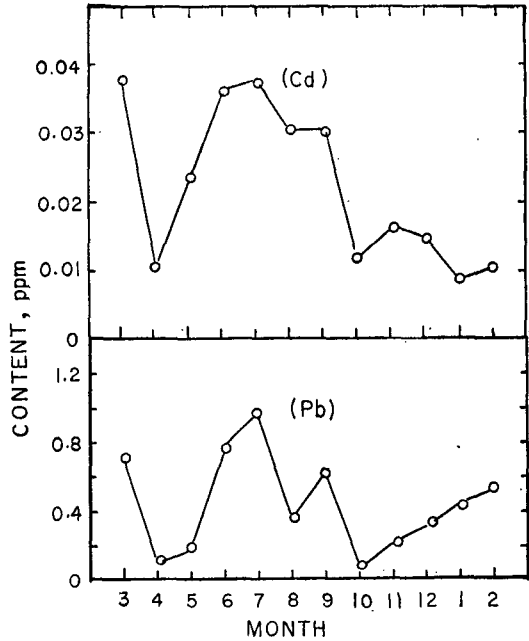


Fig. 3. Monthly changes of cadmium and lead in baby clam.

要 約

바지락의 加工適性を 判定하기 위한 基礎資料를 얻기 위하여, 三千浦 大浦里 바지락 養殖場의 3年生 바지락에 대하여 1973年 3월부터 1974年 4월까지 水銀, 납, 구리, 카드뮴의 含量을 月別로 定量하였다.

水銀, 납, 구리, 카드뮴 모두 時期的으로 增減이 심하였고 大體的으로 보아 여름철에 重金屬含量이 높은 傾向이었다.

時期的인 變化範圍를 보면 總水銀은 0.003~0.038 ppm로서 平均 0.018 ppm, 납은 0.096~0.921 ppm로서 平均 0.445 ppm, 구리는 0.023~0.139 ppm로서 平均 0.074 ppm, 카드뮴은 0.009~0.038 ppm로서 平均 0.023 ppm이므로 加工原料로서 安全하다는 結論을 얻었다.

文 獻

- Ikuta, K(1968a): Studies on accumulation of heavy metals in aquatic organisms—11. On accumulation of copper and zinc in oysters. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34(2), 112—116.
- Ikuta, K(1968b): Studies on accumulation of heavy metals in aquatic organisms—III. On accumulation of copper and zinc in parts of oysters. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34(2), 117—122.
- 李應吳·卞在亨·金洙賢·鄭承鏞(1975): 貝類의 加工適性 1. 바지락의 加工適性. 韓水誌, 8(1), 20~30.
- 新奈川縣公害對策事務局(1974): 公害關係分析法と解説. 西光印刷株式會社, pp. 6~17.
- 日本分析化學關東支部編(1972): 公害分析指針. 7. 食品編 1—b. 共立出版社, pp. 5~10.
- Saliva, S. B. (1973): Mercury and marine fishes. Graduated school of Oceanography, University of Rhode Island, collected reprints. 8, 129~132.
- 鈴木秋果(1974): 魚類における水銀の天然汚染. New Food Industry, 16(5), 6~11.
- 田中之雄·池田克彦·田中涼一·國田信治(1974): 食品中の重金屬の含有量について(第3報), 魚介類中の重金屬の含有量, 日食衛誌, 15(5), 390~393.