KOREAN J. FOOD & NUTRITION
Vol. 6. No. 4, 276~280(1993)

# 과일통조림 중에 함유된 중금속의 함량변화

위 성 언 · 김 순 희
김천전문대학 식품영양과

# Changes of Heavy Metal Contents of Commercial Canned Fruits

**Sung-Uhn Wi and Soon-Hee Kim**
*Dept. Food and Nutirtion, Kimchun Junior College, Kimchun 740-140, Korea*

**Abstract**

Analytic data on the content of Pb and Sn from twenty five samples of fruit canned in the open market is as follows. The content of Pb and Sn from twenty five samples of fruit canned in the open market was less than Korean laws of food hygiene. The content of Pb and Sn increased in the long time of self life. In comparison with fruit flesh and nectar, nectar showed a tendency to less content.

Key words : Canned fruits, heavy metal

## 서 론

통조림 식품의 용기는 철판에 주석으로 도금하고 그 위에 lacquer film을 사용하는 것이 보통이며 캔의 이음새를 봉하는데 사용하는 납땜은 98%가 납이고 2%가 주석으로 되어 있어 납오염의 주원인이 되고 있다. 또한 저장 중 피막이 벗겨져서 주석판이 노출되고 부식되어 주석이 식품으로 녹아 나오게 된다[1,3]. 납은 인간에게 독성을 줄 가능성이 높은 중금속으로써 배설율이 낮기 때문에 신체에 축적되는 특성을 지니고 있다[3]. 한편 동물 실험에서 과량의 주석을 투여하면 동물체내에 Ca, Cu, Zn, Fe 등의 무기원소 보유량이 감소하고 성장지연, 빈혈현상 등이 나타났다고 한다[4]. 식품위생면에서는 과즙 중에 주석은 250ppm, 납은 10ppm 이하로 규제되어 있다[5].

또한 FAO/WHO에서 관장하는 국제식품규격회의에서도 통조림 식품중의 중금속 함량을 규정하는 작업과 중금속과 식품과의 관계, 중금속이 인에 미치는 역학적 연구 등 많은 연구가 진행되고 있다. 比村[6]은 과실 통조림의 내면 부식은 산소, 유기산, 황화합물 및 저장온도, 기간에 기인된다고 하였으며 Goss[7]는 주석이 과일류 통조림에서 액즙, 과육, 핵 부분 등에서 많이 검출된다고 하였다.

한편 주석에 의한 식중독의 예로는 일본에서 열차내에서 구입한 통조림 쥬스를 마시고 식중독이 발생한 사례가 있었다[8]. 또한 제관 공정시 wipping이 잘 되지 않을 경우 캔 내면에 부착되는 납, 기계, 기구 등에 상처를 입어 주석이 탈석된 경우 철의 노출에 의하여 당액과 유기산이 첨가된 액즙과 작용하여 이상용출을 유발시킨다.

본 연구에서는 이상의 식품위생면의 중요성으로 미루어 볼 때 현재 시중에서 유통되고 있는 과일 통조림을 이용하여 저장기간에 따른 납, 주석의 용출 상태를 조사 분석하였기에 그 결과를 보고하는 바이다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

실험재료인 과일 통조림(사과, 복숭아, 포도, 토마토, 딸기 등의 과실 및 과일쥬스)을 김천시내 슈퍼마켓 및 가게에서 무작위로 총 25개를 구입하여 사용하였다.

Corresponding author : Sung-Uhn Wi

### 2. 시료채취

시료 통조림을 개관하여 waring blendor로 균질화하여 glass 용기에 옮긴 것을 시료로 사용하였다.

### 3. pH의 측정

pH meter(Coring Model 220)에 3번씩 측정하여 평균값을 측정하여 평균값을 구하였다.

### 4. 주석(Sn)의 정량[9]

시료 조제 : 실온에서 방치한 시료 통조림을 60 ℃ drying oven에서 항량이 될 때까지 건조시켜 분말화한 시료 10 g을 정확히 칭량하여 Kjedahl flask에 넣고 conc. $HNO_3$ 10ml를 가하여 혼화 후 천천히 가열한다. 가끔 conc. $HNO_3$ 소량씩 넣고 액이 거의 무색 또는 담황색으로 되어서 $H_2SO_4$의 흰 연기가 나올 때까지 가열한다. 이때 flask벽에 백색의 불용물질이 생기면 분해액을 100ml의 mess flask에 옮겨 flask를 2% $H_2SO_4$로 세척하고 다시 소량의 물로 세척 후 flask에 30% NaOH 용액 3~5ml를 가하여 가열 용해 후 희석하여 앞의 분해액과 혼합 후 냉각하고 20% $H_2SO_4$를 가하여 100ml로 한 후 공시용액으로 하였다.

주석 표준용액 : 주석(특급, Kanto, Chmical) 250mg을 정확히 칭량하고 conc. $H_2SO_4$ 20ml에 용해 냉각 후 20% $H_2SO_4$를 가하여 정확히 500ml로 하였다. 이 용액 100ml를 취하여 20% $H_2SO_4$로 전량이 500ml 되게 한다(Tin 표준용액 1ml=25 ug).

시료 분석 : 시료용액과 표준용액 각각 2ml를 취하고 여기에 0.5% ascorbic acid 1ml를 가하여 진탕 후 acetic acid, sodium acetate 용액 10ml를 가하고 다시 예비 시험에서 구한 10% $NH_4OH$량 만큼을 각각 가하고 증류수를 채워 30ml 되게 한다. 이것을 pH 0되게 조절(20% $H_2SO_4$)후 0.25% arabia gum aq. solution 1.5ml, phenyl fluorone 용액(pheny fluorone 0.1g을 95% ethanol로 전량을 500ml 되게 한다. 1시간 방치 후 25ml를 취하여 동량의 chloroform을 가해서 300회 정도 진탕 혼합 후 separatory funnel에서 정치 후 물층을 취하여 wave length 510nm에서 optical density를 측정하여 각각 A, Ao로 하고 다음 식에 의하여 Sn의 양을 구한다.

$$Sn(ppm)=W\times\frac{A}{Ao}\times\frac{A}{K}$$

W : Sn의 중량(mg), K : 시료 중량(mg), Ao : 표준용액의 optical density, A : 시료용액의 optical density

### 5. 납의 정량[10]

시료 조제 : 주석과 같은 방법으로 처리된 시료 10g을 정확히 칭량하여 적외선을 조사하여 탄화시킨 후 450℃~500℃의 electric furnace로 탄화시킨 후 냉각하여 conc. HCl 15~20ml를 가하여 용해시킨 후 불용물이 있으면 가온, 건조, 다시 동량의 conc. HCl을 가하여 용해시킨 후 증류수로 2~3배 희석하여 석면으로 여과한다. 잔유물을 hot HCl : 50% citric acid 혼액(1 : 1) 및 40% ammonium acetate 용액 10ml씩으로 세척하여 위의 여액과 합하여 100ml 되게 한다.

납 표준액 : $Pb(NO_3)_2$(Merck) 159.8mg에 conc. $HNO_3$ 1ml를 가하고 증류수로 용해 후 전량을 1,000ml 되게 한다. 사용시 이 액 10ml를 정확히 취하여 증류수를 가하여 전량을 100ml 되게 한다(Pb표준용액 1ml=0.010 mg Pb).

시료 분석 : 검액 500ml를 separatory funnel에 취하고 ammoium citrate 용액 2ml, sodium sulfite 용액 5ml, 10% potassium cyanide 용액 5ml 및 thymole blue 3drops을 가한 후 ammonium hydroxide를 적하하여 알칼리성 (pH 9.6)으로 한다. 이것에 dithizon benzene 용액 10ml를 정확히 가하여 약 1분간 강하게 흔들어 Pb를 유출한다. 잠시 정치하고 액이 두층으로 분리되면 아래층을 버린다. 윗층의 benzene층에 1% potassiun cyanide 용액 40ml를 가하여 30초 정도 강하게 진탕한 후 다량의 dithizone을 물층으로 옮긴다. 잠시 정치 후 두 층을 분리되면 물층으로 버리고 benzene층을 취하여 wave length 510nm에서 optical density를 측정한다. 별도로 Pb(특급, Kanto Chemical)표준용액을 위와 같이 처리하여 다음 식에 의하여 Pb량을 산출한다.

$$Pb(ppm)=\frac{A}{Ao}\times\frac{\text{일정량(ml)}}{\text{검액량(ml)}}\times\frac{1{,}000}{\text{시료중량}}\times 0.01$$

A : 검액의 optical density
As : 표준용액의 optical density

## 결과 및 고찰

시중에서 유통되고 있는 과일 통조림 중 수집한 25개의 시료의 Pb와 Sn 농도를 분석한 결과는 Table 1과 같다. 사과 통조림은 Pb가 0.287~0.633ppm으로서 평균 0.421ppm였으며, Sn은 54.7~30.7ppm으로서 평균 40.2ppm였다. 복숭아 통조림은 Pb가 0.233~0.781ppm으로서 평균 0.467ppm였다. 포도 통조림은 Pb가 0.266~0.542ppm으로서 평균 0.42ppm였으며, Sn은 7.8~41.7ppm으로서 평균 27.1ppm였다. 토마토 통조림은 Pb가 0.155~0.520ppm으로서 평균 0.573ppm였으며, Sn은 38.8~77.4ppm으로서 평균 63.3ppm였다. 딸기 통조림도 Pb가 0.071~0.467ppm으로서 평균 0.243ppm였으며, Sn은 19.8~34.2ppm으로서 평균 27.3ppm였다.

**Table 1. Distribution of dissolved lead and tin in canned friuits**

(unit : ppm)

| Sample | No. | Pb | Sn |
|---|---|---|---|
| Apple | 1 | 0.597 | 38.6 |
| | 2 | 0.633 | 54.7 |
| | 3 | 0.325 | 31.4 |
| | 4 | 0.287 | 30.7 |
| | 5 | 0.461 | 45.8 |
| | Max | 0.633 | 30.7 |
| | Min | 0.287 | 54.7 |
| | Ave | 0.421 | 40.2 |
| Peach | 6 | 0.499 | 55.8 |
| | 7 | 0.367 | 37.6 |
| | 8 | 0.456 | 52.2 |
| | 9 | 0.233 | 48.9 |
| | 10 | 0.781 | 67.6 |
| | Max | 0.781 | 67.6 |
| | Min | 0.233 | 37.6 |
| | Ave | 0.467 | 52.4 |
| Grape | 11 | 0.376 | 7.8 |
| | 12 | 0.266 | 25.2 |
| | 13 | 0.490 | 37.5 |
| | 14 | 0.338 | 23.6 |
| | 15 | 0.542 | 42.7 |
| | Max | 0.542 | 41.7 |
| | Min | 0.266 | 7.8 |
| | Ave | 0.424 | 27.1 |
| Tomato | 16 | 0.520 | 75.1 |
| | 17 | 0.476 | 77.4 |
| | 18 | 0.354 | 38.8 |
| | 19 | 0.362 | 69.4 |
| | 20 | 0.155 | 56.9 |
| | Max | 0.520 | 77.4 |
| | Min | 0.155 | 38.8 |
| | Ave | 0.573 | 63.3 |
| Strawberry | 21 | 0.121 | 25.5 |
| | 22 | 0.071 | 26.8 |
| | 23 | 0.467 | 34.2 |
| | 24 | 0.232 | 19.8 |
| | 25 | 0.325 | 30.1 |
| | Max | 0.467 | 34.2 |
| | Min | 0.071 | 19.8 |
| | Ave | 0.243 | 27.3 |

용출된 Pb와 Sn은 제조년월일별로 보았을 때 (Table 2, Table 3) 과일이 경과함에 따라 용출량이 증가하였는데 이는 Greger 등[11]이 이 캔에 들어있는 식품의 납과 주석함량은 저장기간이 길어짐에 따라 증가한다는 보고내용과 일치하였다. 따라서 가능한 과일, 과즙, 기타 산성물질이 존재하는 것은 1년 이내에 소비하는 것이 좋을 것으로 본다. 과일 통조림의 pH는(Table 4) 대체로 3.2~4.3였다. 또 과실과 nectar의 비교에서 nectar가 용출량이 적은 경향을 보였다.

본 실험 결과에서 얻은 납과 주석의 용출량은 우리나라 식품위생법규에 규정된 양에 미달되었다. 우리나라의 과실 통조림류에는 주입액에 당액 이외에 유기산으로 citric acid 또는 ascorbic acid를 첨가하는데 이러한 것이 과실 통조림의 pH를 저하시키며 또한 탈석에 관계되는 것으로 생각되며 Pb역시 제관공장의 body maker system 에서 wipping공정이 보다 철저하여야겠고 통조림 제조시 좀 더 세심한 주의를 요한다.

**Table 2. The amount of dissolved tin according to year of manufacture**

(unit : ppm)

| Manufactured year | No. | Dissolved tin | Remark |
|---|---|---|---|
| 1991 (5 samples) | 2-A | 54.7 | Max 77.4 |
| | 10-P | 67.6 | Min 41.1 |
| | 15-G | 41.7 | Ave 63.1 |
| | 16-T | 75.1 | |
| | 17-T | 77.4 | |
| 1992 (9 samples) | 1-A | 38.6 | Max 69.4 |
| | 5-A | 45.8 | Min 30.1 |
| | 8-P | 52.2 | Ave 44.1 |
| | 13-G | 37.5 | |
| | 19-T | 69.4 | |
| | 23-S | 34.2 | |
| | 25-S | 30.1 | |
| | 6-P | 55.8 | |
| | 14-G | 23.6 | |
| 1993 (11 samples) | 3-A | 31.4 | Max 56.9 |
| | 4-A | 30.7 | Min 7.8 |
| | 7-P | 37.6 | Ave 31.7 |
| | 9-P | 48.9 | |
| | 11-G | 7.8 | |
| | 12-G | 25.2 | |
| | 18-T | 38.8 | |
| | 20-T | 56.9 | |
| | 21-S | 25.5 | |
| | 22-S | 26.8 | |
| | 24-S | 19.8 | |

A : Apple P : Peach G : Grape
T : Tomato S : Strewberry

**Table 3. The amount of dissolved lead according to year process manufacture**

(unit : ppm)

| Manufactured year | No. | Dissolved tin | Remark |
|---|---|---|---|
| 1991 (5 samples) | 2-A | 0.633 | Max 0.781 |
| | 10-P | 0.781 | Min 0.476 |
| | 15-G | 0.542 | Ave 0.594 |
| | 16-T | 0.520 | |
| | 17-T | 0.476 | |

**Table 3. Continued**

| Maufactured year | No. | Dissolved tin | Remark |
|---|---|---|---|
| 1992 (9 samples) | 1-A | 0.597 | Max 0.597 |
| | 5-A | 0.461 | Min 0.325 |
| | 6-P | 0.499 | Ave 0.332 |
| | 8-P | 0.456 | |
| | 13-G | 0.490 | |
| | 14-G | 0.338 | |
| | 19-T | 0.362 | |
| | 23-S | 0.467 | |
| | 25-S | 0.325 | |
| 1992 (11 samples) | 3-A | 0.327 | Max 0.376 |
| | 4-A | 0.287 | Min 0.071 |
| | 7-P | 0.367 | Ave 0.253 |
| | 9-P | 0.233 | |
| | 11-G | 0.376 | |
| | 12-G | 0.266 | |
| | 18-T | 0.354 | |
| | 20-T | 0.155 | |
| | 21-G | 0.121 | |
| | 22-G | 0.071 | |
| | 24-S | 0.232 | |

A : Apple P : Peach G : Grape
T : Tomato S : Strewberry

**Table 4. pH's of commercial canned fruits**

(unit : ppm)

| Sample (canned) | | Sample No. | Range of pH | Average |
|---|---|---|---|---|
| Apple | Solid | 1 | 3.5~3.7 | 3.6 |
| | Nectar | 4 | 3.2~3.5 | 3.2 |
| Peach | Solid | 3 | 3.4~4.1 | 3.8 |
| | Nectar | 2 | 3.2~3.9 | 3.6 |
| Grape | Solid | 3 | 3.1~4.6 | 3.9 |
| | Nectar | 2 | 3.0~3.6 | 3.3 |
| Tom- | Solid | · | · | |
| ato | Nectar | 5 | 4.2~4.3 | 4.3 |
| Strew | Solid | · | · | |
| berry | Nectar | 5 | 3.3~3.8 | 3.6 |

## 요 약

시중에 유통중인 과일 통조림 25시료에 대하여 Pb와 Sn의 함량변화를 조사 분석한 결과는 다음과 같다.

시중에 유통중인 과실 통조림 25시료의 Pb 와 Sn함량은 우리나라 식품위생법규에 규제된 양보다 미달되었다. Pb 와 Sn의 용출량은 저장기간이 길어짐에 따라 증가하였다. 과육과 nectar의 비교에서 nectar가 용출량의 적은 경향을 보였다.

## 참고문헌

1. Nagy, S. and Nikdel, S. : *J. Agric. Food Chem.* **34,** 588(1986)
2. Rouseff, R. L. and Ting, S. V. : *J. Food Sci.*, **50.** 33(1985)
3. Chaney, R. L., Hornik, S. B. and Simon, P. W. : In *Safety of Foods*, 2nd ed., Graham, H. D., AVI Publishing Co., Westport, CT, p. 432(1980)
4. Greger, J. L. and Johnson, M. A. : *Food Cosmet. Toxicol.*, **19,** 163(1981)
5. 식품위생법 : 식품 등의 규격 및 기준(1993)
6. 일본관힐협회편 : 관힐제조 강의, (1) 390 (1970)
7. Goss, B. C. : *J. Ind. Eng. Chem.*, **9,** 144 (1917)
8. 加賀容洋藏 : 위생화학회지, **6.** 81 (1958)
9. 동경대학 농예화학 실험실편 : 농예화학 실험서, 頁313 (1967)
10. 동경대학 농예화학 실험실편 : 농예화학 실험서, 頁168 (1967)
11. Greger, J. L. and Baire, M. : *J. Food Sci.*, **46,** 1751 (1981)
12. 이혜선, 이서례 : 한국식품과학회지, **25,** 165 (1993)
13. 이상건, 윤정의, 허윤행 : 한국식품과학회지, **7,** 1 (1975)

(1993년 10월 25일 수리)