

## 농산물 통조림의 저장기간에 따른 pH 및 중금속 변화

허남칠 · 김충모 · 최경철 · 나환식<sup>†</sup>

전라남도 보건환경연구원 식품약품분석과

## Heavy Metal Contents and pH Changes of Canned Agricultural Foods during the Storage Periods

Nam-Chil Heo, Choong-Mo Kim, Gyeong-Chul Choi and Hwan-Sik Na<sup>†</sup>

Food & Drug Analysis Division, Health and Environment Institute of Chollanamdo,  
Kwang-Ju 502-201, Korea

### Abstract

Heavy metal contents (Pb, Sn) and pH changes of canned agricultural foods produced in Korea during the storage periods were investigated. Samples were stored at room temperature and then analyzed at 3 months intervals, respectively. First, the pH was not affected notably by storage periods except that of *kimchi*. The change of lead (Pb) contents was increased. Tin (Sn) contents was remarkably affected by storage period. After 12 months, tin (Sn) contents increased by 2.1~10.5 times and lead (Pb) contents showed similar changes during the storage periods.

**Key words:** canned agricultural food, heavy metal, pH

### 서 론

식생활의 현대화에 따라 통조림 제품의 종류와 수량은 날로 증가하는 추세이고 통조림 식품의 영양문제 뿐 아니라 위생적인 면에 영향을 줄 수 있는 통(can)에 대한 연구도 계속되고 있다. 통조림 식품의 제조와 이용에 있어서 문제가 되는 것은 밀봉 불량 및 살균 부족에 의한 변패와 용기로부터의 주석 등 중금속의 융출이다. 또한 저장하는 동안 과실 중의 유기산은 금속 캔 부식에 영향을 주기도 하며 안전성 측면에서 문제가 될 수 있다(1,2). 한편 가공식품에 함유된 중금속은 원료에서 유래되거나 제조, 가공 및 유통 중에 용기 및 포장에서 융출되는 것으로 볼 수 있는데(3~7), 인체에 축적될 경우 여러 가지 만성 중독 증세를 일으키는 원인이 된다(8).

특히, 주석은 무해한 중금속으로 알려져 있으나 많은 양이 투여되면 체중감소, 생육저해, 장내질환, 빈혈, 구토 및 간과 신장에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 있고(9,10), 동물실험을 통해 과량의 주석을 투여하면 동물 체내에 칼슘, 구리, 아연, 철 등의 무기원소 보유량이 감소한다는 보고도 있다(10). 더욱이 캔에 들어있는 식품의 주석 함량은 저장기간이 길어짐에 따라 그 함량이 증가한다고 한다(11). 또한 납은 인간에게 독성을 줄 가능성 이 높은 중금속으로서 배설율이 낮기 때문에 신체에 축적

되는 특성을 지니고 있다(12). 이러한 중금속의 규제에 관하여는 국내 식품공전(13)에서 통조림의 경우 주석(Sn)이 150 mg/kg(산성 통조림의 경우 200 mg/kg) 이하이며, 납의 경우 0.3 mg/kg(수산물 통조림은 2.0 mg/kg) 이하로 설정되어 있다.

지금까지 식품에 함유된 중금속에 관한 연구는 농산물 중의 자연 함유량을 조사하기 위한 곡류(14,15), 과채류(16,17)에 대한 연구와 어패류(18~24) 등에 대한 중금속 함유량 조사가 주로 이루어졌으며, 가공식품의 저장 중 변화에 대한 연구는 그리 많지 않은 실정이며 특히 pH가 낮은 농산물 통조림 식품에 대한 조사는 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 생산되는 농산물 통조림 제품 중 비교적 pH가 낮은 제품을 선택하여 저장기간에 따른 pH 변화 및 중금속(Pb, Sn)의 경시변화를 조사하여 통조림 가공식품에 대한 안전성과 오염정도에 대한 기초자료를 제시하고자 실행하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

실험에 사용된 시료는 시중에서 구입한 농산물 통조림(황도, 백도, 파인애플, 밀감, 포도, 후르츠 칵테일, 김치)

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

Table 1. The operating conditions of atomic absorption spectrophotometer

| Condition         | Element                                 |  |
|-------------------|---|--|
|                   | Pb                                      | Sn   |
| Wavelength (nm)   | 217.0                                   | 235.5  |
| Lamp current (mA) | 5                                       | 7  |
| Fuel & Support    | Air, Acetylene gas                      | Air, Acetylene, N <sub>2</sub> O gas                 |
| Gas flow (L/min)  | Air flow : 13.5<br>Acetylene flow : 2.0 | N <sub>2</sub> O flow : 11.0<br>Acetylene flow : 6.0 |

7건을 대상으로 외관검사 및 타검 검사를 실시하여 정상으로 판정된 제품을 1년 동안 실온에서 저장하면서 저장 후 3개월이 경과할 때마다 제품을 꺼내어 시료로 사용하였다.

각 시료의 고형분 함량(%) 및 당도(^°Brix)는 황도 통조림의 경우 55.0%, 16~18^°Brix, 백도 55.5%, 17~19^°Brix, 파인애플 60.0%, 14~17^°Brix, 밀감은 60.0%, 14~15^°Brix, 포도 47.5%, 15~16^°Brix, 후르츠칵테일 55.0%, 17~21^°Brix이었으며 김치 통조림은 고형분 함량이 82.4%, 당도는 8~9^°Brix이었다.

### pH 측정

시료를 균질화하여 약 50 mL를 비이커에 취해 pH meter(Fisher Scientific 1003, USA)를 이용하여 3번 씩 측정하고 평균값을 구하였다.

### 표준용액

Sn과 Pb의 원자흡광분석용(Junsei Chemical Co., Japan, factor 1.002 at 20°C, 1 mg/mL) 표준원액을 2차 중류수로 희석하여 사용하였다.

### 중금속의 분석

시료의 분해와 정량은 식품공전(13)에 따라 시료 30~50 g을 칠달풀라스틱에 정확히 취해 황산과 질산을 일정량 가하여 무색이 될 때까지 가열하여 분해한 후 냉각시키고 중류수를 가하여 50 mL로 정용하여 시험용액으로 하였다. 공시험액도 시료를 제외한 전 과정을 동일하게 처리하였다. 시험용액과 공시험액은 Table 1의 조건에 따라 Atomic Absorption Spectrophotometer(A.A. Varian Techtron Model Spectra AA-300A, Australia)으로 각 중금속에 대한 표준용액의 검량선을 작성하고 각 시험용액의 중금속 함량을 3회 반복 실험하여 평균값을 구하였다.

### 결과 및 고찰

#### pH의 변화

농산물 통조림의 저장기간별 pH 변화는 Table 2와 같다. 황도, 백도, 파인애플, 밀감, 포도, 후르츠칵테일 통조

Table 2 . The change of pH in canned agricultural foods during storage periods

| Sample           | Storage periods (months) |      |      |      |      |
|------------------|--------------------------|------|------|------|------|
|                  | 0                        | 3    | 6    | 9    | 12   |
| Yellow peach     | 3.88 <sup>1)</sup>       | 3.90 | 3.98 | 3.92 | 3.86 |
| White peach      | 3.77                     | 3.80 | 3.72 | 3.81 | 3.84 |
| Pineapple        | 3.23                     | 3.28 | 3.19 | 3.12 | 3.21 |
| Mandarine orange | 3.30                     | 3.41 | 3.40 | 3.27 | 3.36 |
| Grape            | 3.14                     | 3.22 | 3.18 | 3.26 | 3.27 |
| Fruit cocktail   | 3.94                     | 4.01 | 3.85 | 3.89 | 3.81 |
| Kimchi           | 4.37                     | 4.23 | 4.03 | 3.94 | 3.80 |

<sup>1)</sup>The value is the average value of triplicates.

림은 저장기간에 따라서 변화가 거의 없었으며, 이는 Lee 등(1)이 오렌지 주스를 이용하여 실험한 결과 저장기간이 pH에 영향을 미치지 않았다는 결과와 일치하였다. 또한 Chung 등(25)은 4종 60건의 농산물 통조림을 36개월 동안 보관하면서 pH를 측정한 결과 거의 변화가 없었다고 하였다. 김치통조림의 경우 대조구의 4.37에서 12개월 저장 후 3.80으로 변화폭이 적기는 하나 다소 감소하는 경향을 보였다.

#### 중금속 함량의 변화

저장기간에 따른 중금속(Pb, Sn)함량의 변화는 Table 3, 4와 같으며, 이들 중금속의 농도별 분포는 Table 5와 같다. 납의 경우 Table 3과 같이 저장기간의 증가에 따라 제품별로 황도의 경우 0.011~0.133, 백도는 trace~0.039, 파인애플 : trace~0.056, 밀감 : trace~0.131, 포도 : trace~0.150, 후르츠칵테일 : N.D~0.041, 김치통조림의 경우 N.D~0.110의 분포를 보여 식품공전(13)의 허용기준치인 0.3 ppm 보다는 절반 이하의 수준으로 낮음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 유통 과실통조림 중 납의 농도는 큰 변화를 나타내지 않았다는 Lee 등(26)의 실험 결과와는 차이가 있었으며, 캔 오렌지 주스의 납 농도가 저장기간에 따라 증가한다는 Lee 등(1)의 결과와는 유사하였다. 또한 Han 등(27)의 캔 과일주스의 저장 중 납 함량이 저장기간에 관계없이 거의 변화가 없었다는 결과와도 차이가 있었다. 이러한 상반된 결과는 납땜의 유무 즉, can의 종류에 기인한다고 생각되며, 농산물 통조림의 납은 과실자체의 오염뿐만 아니라 주석판의 불순물로부터 유래될 수 있다는 보고도 있다(28,29).

Table 3. The change of lead (Pb) contents of canned agricultural foods during storage periods (unit : ppm)

| Sample           | Storage periods (months)  |             |             |             |             |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                  | 0                         | 3           | 6           | 9           | 12          |
| Yellow peach     | 0.011±0.017 <sup>1)</sup> | 0.053±0.009 | 0.046±0.006 | 0.078±0.009 | 0.133±0.038 |
| White peach      | 0.019±0.001               | trace       | 0.014±0.008 | 0.039±0.022 | 0.027±0.010 |
| Pineapple        | trace <sup>2)</sup>       | 0.024±0.012 | trace       | 0.056±0.046 | 0.042±0.006 |
| Mandarine orange | trace                     | 0.110±0.023 | 0.081±0.027 | 0.131±0.006 | 0.123±0.015 |
| Grape            | 0.020±0.027               | trace       | 0.073±0.032 | 0.150±0.065 | 0.120±0.018 |
| Fruit cocktail   | ND <sup>3)</sup>          | trace       | trace       | 0.041±0.018 | 0.017±0.010 |
| Kimchi           | ND                        | 0.061±0.028 | 0.062±0.020 | 0.094±0.061 | 0.110±0.028 |

<sup>1)</sup>Mean±standard deviation of three measurement.<sup>2)</sup>Trace: ≤0.01 ppm.<sup>3)</sup>ND: not detected.

Table 4. The change of tin (Sn) contents of canned agricultural foods during storage periods (unit : ppm)

| Sample           | Storage periods (months) |             |             |             |              |
|------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
|                  | 0                        | 3           | 6           | 9           | 12           |
| Yellow peach     | 16.43±2.71 <sup>1)</sup> | 19.76±3.66  | 25.14±5.13  | 41.66±12.68 | 79.14±13.12  |
| White peach      | 20.16±5.87               | 44.02±4.37  | 64.29±0.71  | 88.25±0.34  | 97.28±0.88   |
| Pineapple        | 29.85±6.32               | 35.26±1.44  | 41.38±2.77  | 47.21±1.56  | 61.35±2.15   |
| Mandarine orange | 21.67±4.29               | 41.29±7.13  | 72.46±13.03 | 90.08±1.24  | 114.69±15.03 |
| Grape            | 28.30±5.76               | 47.72±11.89 | 60.36±2.54  | 89.92±8.26  | 106.97±7.68  |
| Fruit cocktail   | 26.49±8.51               | 51.73±2.25  | 70.44±4.91  | 86.04±12.04 | 113.21±17.05 |
| Kimchi           | 0.78±0.12                | 2.79±0.96   | 3.17±0.39   | 3.78±0.21   | 8.20±0.28    |

<sup>1)</sup>Mean±standard deviation of three measurement.

Table 5. The contents range of heavy metal in canned agricultural foods during storage periods (unit : ppm)

| Pb                  |               |           |
|---------------------|---------------|-----------|
| Range               | No. of sample | Freq. (%) |
| ND <sup>1)</sup>    | 2             | 5.7       |
| Trace <sup>2)</sup> | 7             | 20.0      |
| 0.01~0.05           | 11            | 31.4      |
| 0.05~0.1            | 8             | 22.9      |
| 0.1>                | 7             | 20.0      |

| Sn     |               |           |
|--------|---------------|-----------|
| Range  | No. of sample | Freq. (%) |
| 5<     | 4             | 11.4      |
| 5~10   | 1             | 2.9       |
| 10~20  | 2             | 5.7       |
| 20~50  | 13            | 37.1      |
| 50~80  | 7             | 20.0      |
| 80~100 | 5             | 14.3      |
| 100>   | 3             | 8.6       |

<sup>1)</sup>ND: not detected.<sup>2)</sup>Trace: ≤0.01 ppm.

Table 4에서 저장기간에 따른 농산물 통조림의 주석 함량은 모든 시료가 저장기간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였다. pH가 4이하인 황도, 백도, 파인애플, 밀감, 포도, 후르츠칵테일의 경우 저장전 대조구 시료에서 16.43, 20.16, 29.85, 21.67, 28.30, 26.49로 pH가 4이상인 김치 0.78 ppm보다 훨씬 높게 검출되었다. 저장기간별로는 황도의 경우 16.43~79.14, 백도 20.16~97.28, 파인애플 29.85~61.35, 밀감 21.67~114.69, 포도 28.30~106.97, 후르츠칵

테일 26.49~113.21, 김치 통조림이 0.78~8.20으로 저장기간이 증가함에 따라 모든 시료의 주석농도가 증가하였으나 기준치인 150 ppm(산성통조림의 경우 200 ppm)에는 절반수준 정도에 지나지 않았다. 이는 서(30), Lee와 Lee(31), Rouseff와 Ting(32)의 보고와 유사하였고 유통기간에 따른 주석 함량은 대조구에 비해 최소 2.1배에서 최대 10.5배 증가하였다.

주석캔에서 주석의 용출은 관내에 잔존하는 산소, 췌액과 pH의 영향에 의해 미량의 주석이온이 생성되는 반응이 일어나고 이 주석이온이 질산이온을 환원하여 아질산이온을 생성하게 된다. 이 아질산이온은 주석을 용해하는 동시에 자신을 암모니아까지 환원된다(33).

Table 5에서 알 수 있듯이 12개월의 저장기간이 지난 후에도 납, 주석 함량은 모두 기준치에 비해 상당히 낮아 식품으로서 안전한 것으로 생각된다.

## 요약

국내에서 생산되는 농산물 통조림 중 황도, 백도, 파인애플, 밀감, 포도, 후르츠칵테일, 김치 통조림을 선택하여 실온에서 1년 동안 저장하면서 3개월 간격으로 개봉하여 pH를 비롯하여 주석, 납 함량을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. pH는 김치통조림을 제외한 모든 통조림에서 저장기간의 증가에 따른 변화가 거의 없었다. 통조림 검사항목 중 중금속에 해당하는 납과 주석의 경우 저장기간 증가에 따라 함량이 증가하였으며, pH가 비교적 낮은

통조림의 경우 그 용출 정도가 다소 높았으며 pH가 4이상인 김치 통조림에서는 타 시료에 비해 주석 함량이 비교적 낮았다. 저장기간이 12개월 경과 후에도 납, 주석 함량은 모두 기준치에 비해 상당히 낮아 식품으로서 안전한 것으로 생각된다.

## 문 헌

- Lee, N.K., Yoon, J.Y. and Lee, S.R. : Changes in heavy metals and vitamin C content during the storage of canned and bottled orange juices. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 742-747 (1995)
- Nagy, S., Rouseff, R. and Ting, S.V. : Effect of temperature and storage on the iron and tin contents of commercially canned single-strength orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1166-1171 (1980)
- 김동훈 : 통조림 식품. 문운당, 서울, p.147 (1984)
- Reilly, L. : *Metal contamination of food*. Applied Science Publishers, London, p.1 (1980)
- Song, C., Kim, K.S., Kwon, U.C., Lee, H.J., Won, K.P. and Ro, C.B. : Investigation on harmful trace elements in food (IV). *Report of NIH Korea*, **12**, 153-162 (1975)
- Song, C., Kim, K.S., Lee, H.J. and Lee, C.W. : Studies on toxic pesticide residues in food (VII). *Report of NIH Korea*, **12**, 141-152 (1975)
- 김동연 : 식품화학. 지구당, 서울, p.61 (1975)
- 환경청 : 화학물질의 독성 및 유해성. 환경청, 서울, p.161-164 (1985)
- De Groot, A.P. : Subacute toxicity of inorganic tin as influenced by dietary levels of iron and copper. *Food & Cosmetics Toxicology*, **11**, 955-959 (1971)
- Greger, J.L. and Johnson, M.A. : Effect of dietary tin on zinc, copper and iron utilization by rats. *Food & Cosmetic Toxicology*, **19**, 163-168 (1981)
- Greger, J.L. and Baier, M. : Tin and iron content of canned and bottled foods. *J. Food Sci.*, **46**, 1751-1753 (1981)
- Chaney, R.L., Hornick, S.B. and Simon, P.O. : *Safety of Foods*. 2nd ed., Graham, H.D., Avi Publishing Co., Westport, CT, p.432 (1980)
- 보건복지부 : 식품공전 및 별책. 문영사, 서울, p.63 (1997)
- Lee, J.K., Won, K.P., Lee, T.S., Kim, H.H., Kim, O.H. and Song, C. : Study on trace elements in rice. *Report of NIH Korea*, **16**, 435-439 (1979)
- Song, C., Kim, K.S., Kwon, U.C., Lee, H.J., Won, K.P., Kim, O.H. and Ro, C.B. : Investigation on harmful trace elements in food (V). *Report of NIH Korea*, **13**, 249-255 (1976)
- Kim, K.S., Won, K.P., Kim, J.H., Lee, T.S., So, Y.S. and Song, C. : Study on the distribution of heavy metals in vegetables and fruits. *Report of NIH Korea*, **18**, 363-367 (1981)
- Kim, B.T., Huh, W., Lee, K.H., Lee, C.W., Jung, K.H., Kim, W.K. and Lee, E.R. : Study on the heavy metal contents of agricultural in Kyongbuk area. *Annual Report of Kyong Sang Buk-do, Institute of Health and Environment*, **3**, 53-63 (1990)
- Moon, J.J., Ahn, J.S. and Lee, K.H. : Study on the heavy metals in food. *Report of NIH Korea*, **22**, 463-470 (1985)
- Baik, D.W., Kwon, W.C., Shim, K.H., Kim, J.H. and Kim, O.H. : Study on the contents of trace element in fish. *Report of NIH Korea*, **22**, 471-494 (1985)
- Baik, D.W., Kwon, W.C., Won, K.P., Kim, J.W., Kim, O.H., Sho, Y.S., Kim, Y.J., Park, K.S., Seong, D.H., Seo, S.C. and Lee, K.J. : Study on the contents of trace elements in foods (on the trace element contents of shellfish in Korean coastal waters). *Report of NIH Korea*, **23**, 589-610 (1986)
- Kwon, W.C., Won, K.P., Kim, J.W., Kim, O.H., Sho, Y.S., Kim, Y.J., Park, K.S., Sung, D.H., Lee, K.J., Lee, M.S. and Baik, D.W. : Study on the contents of trace element in foods (on the trace element contents of fish in Korean coastal waters). *Report of NIH Korea*, **24**, 733-746 (1987)
- Baik, D.W., Kwon, W.C., Won, K.P., Kim, J.W., Sho, Y.S., Lee, H.D., Park, K.S., Seong, D.W., Lee, M.S. and Lee, K.J. : Study on the contents of trace element in foods (on the trace element contents of shellfish in Korean coastal waters). *Report of NIH Korea*, **25**, 551-564 (1988)
- Kwon, W.C., Won, K.P., Kim, J.W., Sho, Y.S., Lee, H.D., Park, K.S., Lee, J.O., Seong, D.W., Seo, J.S., Kim, M.H., Lee, M.S., Lee, K.J. and Baik, D.W. : Study on the contents of trace elements in food (on the trace element contents of fish in Korean coastal waters). *Report of NIH Korea*, **26**, 447-460 (1989)
- Kim, K.S., Lee, J.O., Sho, Y.S., Seo, S.C., Kang, H.K., Seo, J.S., Kim, M.H., Kwon, Y.B. and Baik, D.W. : Study on the trace element contents in food-on the trace element contents of shellfish in Korean coastal waters- *Report of NIH Korea*, **27**, 388-397 (1990)
- Chung, J.K., Lee, K.H., Lee, S.J., Park, S.W., Park, W.W., Shin, S.C. and Moon, S.I. : Study on the heavy metal contents of canned foods. *Annual Report of Kyong Sang Buk-do, Institute of Health and Environment*, **6**, 39-53 (1993)
- Lee, J.K., Kwon, U.C., Won, K.P., Kwak, I.S., Kim, H.H., Kim, O.H. and Song, C. : Studies on distribution of heavy metals dissolved in canned fruits. *Report of NIH Korea*, **15**, 421-425 (1978)
- Han, K.S., Ryu, M.J., Shin, I.C., Jeong, K.J., Lee, T.J., Shim, T.H., Oh, H.S., Choi, K.Y. and Cheong, E.H. : Changes of heavy metals and ascorbic acid content during the storage of canned fruit juices. *Rep. Inst. Health & Environ.*, **9**, 32-40 (1998)
- Lee, T.S. : 주석 도금 강판(석판)에 관하여(총설). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **5**, 136-145 (1973)
- 오우영 : 주석 도금액 속에 존재하는 불순물 분석에 관한 연구. 인하대학교대학원 석사학위논문 (1993)
- 서순희 : 시판 통조림 제품의 중금속량의 경시적 변화. 경북대학교 대학원 석사학위논문 (1984)
- Lee, H.S. and Lee, S.R. : Heavy metal content and its change in open storage of canned orange juice. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **25**, 165-170 (1993)
- Rouseff, R. L. and Ting, S.V. : Effect of pH, storage time and temperature on the tin content of single strength canned grapefruit juice. *J. Food Sci.*, **50**, 533-536 (1985)
- 윤정의, 문윤희, 남궁석 : 최신 식품 저장학. 선진문화사, 서울, p.220 (1987)