

봉숭아 통조림의 貯藏期間中 重金屬의 含量變化에 關한 研究

李 尙 建 · 尹 政 義 · 許 允 行
서울保健專門學校 食品加工科
(1974년 12월 10일 수리)

Studies on the Changes of Heavy Metal Contents During Storage Period of Commercial Canned Peach

by
S. K. Lee, J. E. Youn and Y. H. Hur
Department of Food Technology
Seoul Health Junior College
(Received December 10, 1974)

Abstract

The changes of heavy metal amounts (Sn, Pb and Fe) in the commercial white peach can between lacquered and plain can were investigated according to storage period which indicated as follows.

1. Lacquered and plain can, both of can got on increasing in all of heavy metal with expanding storage period.
2. Lacquered can showed that the heavy metal were on the decreased than plain can, while amounts of tin was considerably decreased.
3. Amounts of iron was proportionally increased with the increasing of detinning amounts.
4. Amounts of hazardous metal in all of the 6 commercial products were not reached at harmful level of Korean food sanitation law.

緒 論

통조림 식품은 주로 tin plate에 의한 衛生罐에 食品을 密封하여 加熱殺菌한 것으로 그것의 金屬素材인 錫, 鐵, 鉛의 含量, Shelf life, 品質 및 食品衛生等に 問題가 있다⁽¹⁾.

食品衛生面에서 볼 때 우리나라의 果實 통조림 食品에서는 果汁中에 鐵은 規制되어 있지 않고 錫은 250 ppm, 납은 10 ppm이하로 되어 있다⁽²⁾.

또한 FAO/WHO에서 關장하는 國際食品 規格會議에

서도 통조림 食品中の 重金屬 含量을 規定하는 作業이 進行되고 있으며 한편에서는 重金屬과 食品과의 關係, 重金屬이 人體에 미치는 疫學의 研究等 많은 研究가 進行되고 있다. 食品을 貯藏하여 品質이 良好한 상태로 維持시키는 경우 重金屬의 異常溶出은 食品으로서 有害한 結果를 초래하게 된다.

北村⁽³⁾은 果實통조림의 內面腐蝕은 酸素, 有機酸, 硝酸, 亞硝酸鹽, 黃化合物 및 貯藏溫度 및 期間에 起因된다고 하였으며 Goss는⁽⁴⁾ 錫은 果實類 통조림에서 液汁, 果肉, 核部分, 등에서 많이 檢出된다고 하였다.

한편 錫에 의한 食中毒의 例로는 Belgium, 프랑스에

정지 후 물층을 취하여 wave length 510 mμ에서 optical density를 測定하여 각각 A, A₀로 하고 다음 式에 의하여 Sn의 量을 求한다.

$$Sn(ppm) = W \times \frac{A}{A_0} \times \frac{4}{K}$$

W : Sn의 重量(mg), K : 試料重量(g)
 A₀ : 標準溶液의 optical density
 A : 試料溶液의 optical density

(3) Lead⁽⁷⁾

<試料調製>

Sn과 같은 方法으로 處理된 試料 10 g을 正確히 稱量하여 赤外線燈(375W)을 照射하여 炭化시킨 後 450°~500°C의 electric furnace로 灰化 後 冷却하여 conc. HCl 15~20 ml를 加하여 溶解시킨 後 不溶物이 있으면 加溫 乾燥, 다시 同量의 conc. HCl을 加하여 溶解시킨 後 증류수로 2~3배 희석하여 석면으로 여과한다. 잔유물을 Hot HCl : 50% citric acid混液(1 : 1) 및 40% ammonium acetate 溶液 10 ml씩으로 세척하여 위의 여액과 합하여 100 ml되게 한다.

<鉛 標準液>

Pb(NO₃)₂ (E. MERCK) 159.8 mg을 conc. HNO₃ 1 ml를 加하고 증류수로 溶解後 全量을 1,000 ml되게 한다.

사용시 이 액 10 ml를 正確히 取하여 증류수를 加하여 全量을 100 ml되게 한다.

Pb標準溶液 1 ml=0.010 mg Pb

<試料分析液>

檢液 50 ml를 separatory funnel에 取하고 ammonium citrate 溶液 <ammonium citrate 45 g을 증류수에 溶解하여 全量을 100 ml되게 한 後 phenol red 2~3 drop을 加하여 赤색이 될때까지 ammonium hydroxide를 加한다. Pb를 제거하기 위하여 이 液을 抽出用 dithizone chloroform 溶液 (dithizone 30 mg을 chloroform에 용해하여 1,000 ml로 하고 使用時 필요량 의 1/2용량 의 희석된 HNO₃ (1 : 100)을 加하여 진탕 후 물층을 버리고 사용) 20 ml씩으로 dithizone 溶液이 고유의 녹색을 가질 때까지 추출한다) 2 ml, sodium sulfite 溶液 <sodium sulfite 15 g에 증류수를 加하여 100 ml되게 한 後 phenol red 2 drops을 加하여 赤색이 될때까지 ammonium hydroxide를 加한다> 5 ml, 10% potassium cyanide 溶液 5 ml 및 thymol blue 3 drops을 加한 後 ammonium hydroxide를 滴加하여 alkali性 (pH 9.6)으로 한다.

이것에 dithizone benzene 溶液<dithizone 10 mg을 benzene에 溶解하여 500 ml로 하고 冷暗所에 保存 한다> 10 ml를 精確히 加하여 약 1분간 강하게 흔들어 Pb를 抽出한다. 잠시 정지하고 液이 두층으로 分離되면 아래

층을 버린다.

윗층의 benzene층에 1% potassium cyanide溶液 (1% KCN 100 ml+NH₄OH 1 ml) 40 ml를 加하여 30초 정도 강하게 진탕한 後 多量의 dithizone을 물층으로 옮긴다. 잠시 정지 후 두층으로 分離되면 물층을 버리고 benzene 층을 取하여 wave length 510 mμ에서 optical density를 測定한다.

별도로 Pb (特級, KANTO CHEMICAL) 標準溶液을 위와 같이 處理하여 다음 式에 의하여 Pb量을 算出한다.

$$Pb(ppm) = \frac{A}{A_s} \times \frac{\text{일정량(ml)}}{\text{검액량(ml)}} \times \frac{1,000}{\text{試料重量}} \times 0.01$$

A : 檢液의 optical density
 A_s : Pb 標準溶液의 optical density

(4) Iron⁽⁸⁾

<試料調製>

Pb와 같은 方法으로 炭化, 灰化處理後 dil. HCl(1 : 1) 10 ml를 加하여 蒸發乾固시킨다. 乾固 後 dil. HCl (1 : 3) 8 ml를 加하여 水溶에서 진탕 용해하여 여과 후 여액을 100 ml의 mess flask에 保存한다. 여지상 의 不溶物을 여지와 함께 다시 灰化用 증발점시에서 灰化한 後 dil. HCl (1 : 3) 2 ml를 加하여 물 약 5 ml를 加하여 湯浴上에서 여과하여 洗液과 합하여 全量을 100 ml로 한다

<標準 iron 溶液>

Ferrous ammonium sulfate(特級, KANTO CHEMICAL) 0.7021 g을 0.2% H₂SO₄에 溶解하여 全量을 1,000 ml로 한다.

Fe 標準溶液 1 ml=0.1 mg Fe

<標準曲線>

標準 iron 溶液을 精確히 증류수로 10 배희석하고 그중 1, 2, 3,10 ml를 각각 1組씩 mess flask에 取하고 증류수를 加하여 全量을 25 ml되게 한 後 發色시켜 wave length 510 mμ에서 optical density를 測定하여 標準曲線을 만든다.

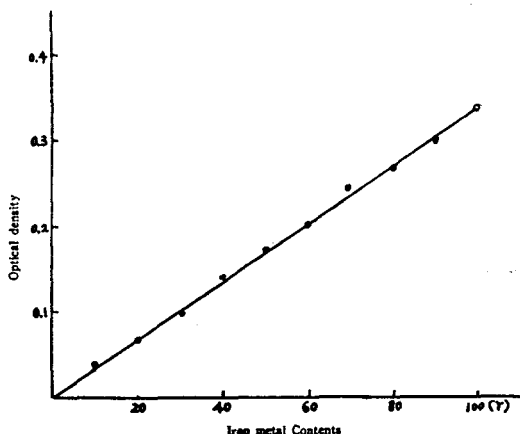


Fig.1. Standard curve of iron.

<豫備試驗>

試料 溶液 10 ml를 Erlenmyer flask에 取하여 brom phenol blue 3~4 dropping하여 2 M sodium acetate 溶液으로 滴定하여 end point가 黃色~澄黃色(pH 3.5)으로 되는 소비 ml數를 求한다.

<發色試驗>

試料 溶液 10 ml를 25 ml mess flask에 取한 후 hydroquinone 溶液(hydroquinone 0.2 g을 acetate buffer solution(2 M acetic acid 57 ml+2 M sodium acetate 43 ml, pH 4.5)에 溶解하여 20 ml로 한다.) 1 ml와 0.25 % Ophenanthroline 溶液 2 ml를 加하고 다시 예비 시험에서 求한 소비량 정도의 sodium acetate를 加해서 중류수로 全量을 25 ml (pH3.5)되게 한다.

이것을 1 hr. 放置後 Spectrophotometer (Hitachi Ltd. Tokyo Japan 101-2117)에서 optical density를 測定하여 Fig. 1에 圖示된 標準曲線에서 Fe의 量을 定하고 다음 式에 의해서 算出한다.

試料中の Fe (mg)=a×10

a : 試料 25 ml中の Fe mg數

結果 및 考察

小田(9)에 의하면 통조림 容器的 內面腐蝕은 酸素, 酸化性物質, 및 有機酸等에 原因이 있다고 하였으며 Mahadavaiah, Gowramma, et. al(10)은 mango nectar 통조림을 12個月 貯藏時 糖液과 糖液有機酸의 種類에 따라 脫錫量을 實驗한 結果 糖液, 糖液+사과산, 糖液+酒石酸, 糖液+구연산, 糖液+수산화의 순서로 增加한다고 하였다.

鈴木(11)도 역시 과실 통조림의 脫錫量은 주입액에 添加된 ascorbic acid量에 큰 영향이 미친다고 하였다.

著者는 內面 lacquer도장관과 白鐵에 충전된 市販복숭아 통조림을 1, 3, 5, 7, 9個月間 貯藏하였을때 Sn, Pb Fe의 量含變化를 實驗한 結果를 Table 2에 表示하였고 이것을 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에 圖示하였다.

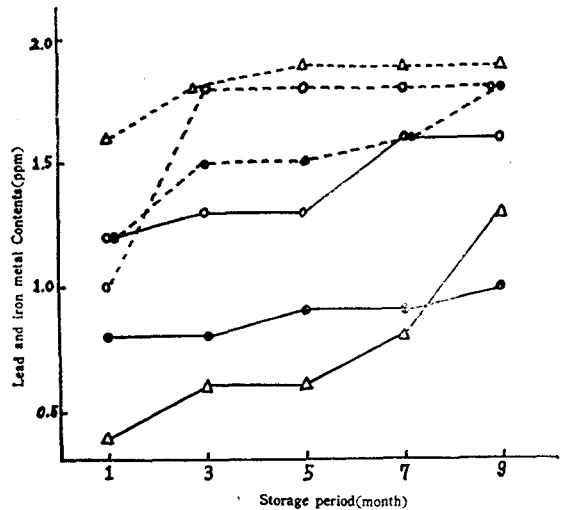


Fig. 2. Change of lead and iron contents for lacquer coating can with white Peach canned according to storage periods.

Table 2. Change of tin, lead iron contents for commerical white peach under room temperature during storage periods

Table with 17 columns: The Kinds of Can, Month Metals (ppm), Name of Products, and columns for Sn, Pb, Fe at 1, 3, 5, 7, and 9 months. Rows include Lacquered Can (A, B, C) and Plain Ca (D, E, F).

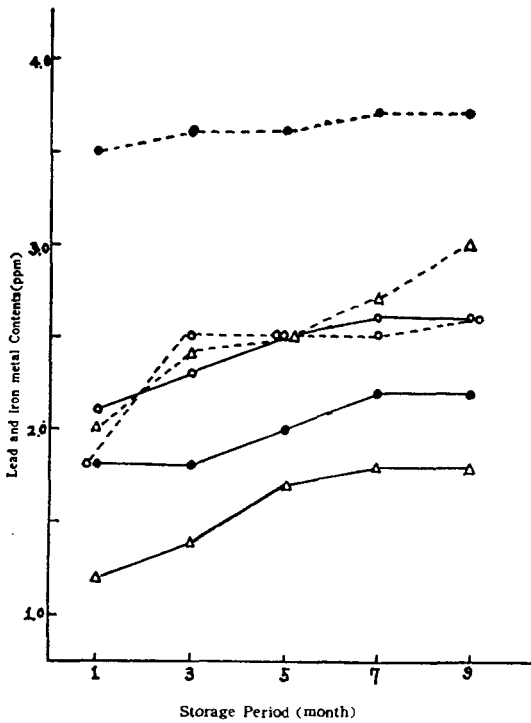


Fig. 3. Change of lead and iron contents for plain can with white peach canned according to storage periods.

Fig. 2,3에서 보는 바와 같이 內面 lacquer 塗裝罐에서 Pb는 3個會社製品 모두가 貯藏期間이 경과됨에 따라 현저히 增加하였으며 Fe는 3個月까지 현저히 增加하고 그후부터는 거의 비슷한 量을 보였다.

Plain Can에서는 Pb, Fe 모두가 貯藏期間이 길어짐에 따라 增加하는 傾向을 보였으며 특히 Fe에서 F회사의 제품은 貯藏期間에 따라 계속 현저히 增加하였는데 이것은 內容物에 용존하는 酸素量에 의한 것이 아닌가 생각된다.

또한 D會社 제품은 Fe의 溶出量이 현저히 높았는데 이것은 통조림 內容物中 주입액에 함유되어 있는 有機酸에 의해서 脫錫量이 높아져 Fe의 溶出量이 높아진 것으로 생각된다.

Fig. 4에表示된 바와 같이 Sn의 量은 內面 lacquer 塗裝罐이 plain can 보다 현저히 脫錫量이 감소하였다.

이것은 lacquer 塗裝이 錫과 有機酸의 作用을 방지하는 效果가 큰 것으로 보이며 Fig. 2,3,4를 종합하여 볼때 製品의 重金屬 含量은 Sn 32~156 ppm, Pb 0.4~2.6 ppm, Fe 1.0~3.8 ppm 사이였으며 脫錫量이 增加됨에 따라 Fe의 溶出量이 높아진다는 것을 알 수 있었다. 우리나라의 果實 통조림類에는 주입액에 당액 이외에 有機酸으로 citric acid 또는 ascorbic acid를 첨가하는

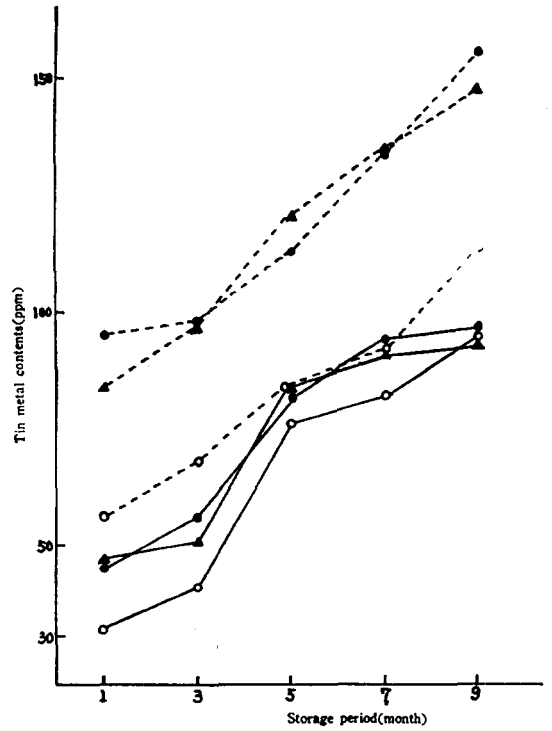


Fig. 4. Change of tin contents for lacquered and plain can with white peach canned according to storage periods.

데 이러한 것이 果實통조림의 pH를 저하시키며 또한 脫錫에 關係되는 것으로 생각되며 Pb 역시 製罐 工場의 body maker system에서 wiping 공정이 보다 철저하여야 하겠다.

통조림 製造時 製品의 酸化에 의한 갈변이 생성되었을때 통조림 容器와 作用하여 酸化鐵을 만들 수 있는 要素가 되므로 製罐工場이나 통조림 工場에서 製造時 좀 더 깊은 注意를 要한다.

복숭아 통조림 加工時 使用되는 容器가 특별히 規制되어 있지는 않으나 實驗結果로 보아 內面 lacquer 塗裝罐을 使用하는 것이 要望된다.

또한 본 實驗結果에서 얻은 重金屬의 量은 우리나라 食品 關係法規에 규제된 量보다 미달되었다.

要 約

內面 lacquer 塗裝罐과 白罐에 충전된 市販 백도 통조림에서 貯藏期間에 따른 Sn, Pb, Fe의 含量 變化를 調査 分析한 結果는 다음과 같다.

1. 內面 lacquer 塗裝罐, 白罐통조림 모두 貯藏期間이 길어짐에 따라 Sn, Pb, Fe의 含量은 增加하였다.
2. 內面 lacquer 塗裝罐이 白罐보다 重金屬의 含量은

(6)

減少하였으며 Sn 은 더욱 현저하였다.

3. Sn 의 溶出量이 增加됨에 따라 比例해서 鐵의 含量도 增加하였다.

4. 6 個會社 製品 모두 食品衛生法의 基準值에 未達되었다.

文 獻

- 1) 森光國 : 食品工業, 14(18), 57 (1971).
- 2) 食品衛生法 : 食品等の 規格 및 基準, 保社部令 458 號 (1974).
- 3) 日本缶詰協會編 : 缶詰製造講義, (1) 390 (1970).
- 4) B. C. Goss: *J. Ind. Eng. Chem.*, 9, 144 (1917).

- 5) 加賀谷洋藏 : 衛生化學會誌, 6, 81 (1958).
- 6) 東京大學 農藝化學 實驗室編 : 農藝化學 實驗書, 頁 313 (1967).
- 7) 東京大學 農藝化學 實驗室編 : 農藝化學 實驗書, 頁 338 (1967).
- 8) 東京大學 農藝化學 實驗室編 : 農藝化學 實驗書, 頁 168 (1967).
- 9) 小田久三 : *New Food Industry*, 10 (8), 17 (1968).
- 10) M. Mahadavaiah, R. V. Gowramma et al.: *J. of Food Science & Technology*, 6, 192 (1969).
- 11) 鈴木康策 : 缶詰時報, 50(1), 104 (1970).