韓國營食誌 8(1), 43~50, 1979 J. Korean Soc. Food & Nutr. 8(1), 43~49, 1979

食品에 添加한 카드뮴의 調理에 依한 含量 變化

朴 今 順·李 萬 正

曉星女子大學 家政學科

Changes of Cadmium Content Added to Foods During Cooking

Geum-Soon Park and Man-Jeung Lee

Dept. of Home Economics, Hyosung Women's College,

Abstract

This experiment was designed to investigate the changes of cadmium content of different foods during cooking.

1. By addition of standard cadmium to different foods, recovery percentage was 98.3% by Dithizone Method and 97.9% by APDC.
2. At various pH levels the highest cadmium was extracted at pH 1.0.
3. Cadmium was contaminated at first to six hours of immersion and did not increased after this period.
4. About 2/3 of added cadmium was extracted by different concentrations of acetic acid.

緖 言

最近, 日本 東京에서 국수를 만드는 공장의 製麵機가 cadmium(以下 Cd로 略)로 鍍金이 되어있었기 때문에 국수 속에 20~40ppm의 Cd가 混入하여 食品中毒[10]을 일으킨 事例라든가 日本 富山縣 神通川 流域에서 患者 200餘名이나 發生한 이다이이다이病등[10]을 비롯하여 우리나라에서도 땅콩, 참깨등의 農作物 가운데 人體에 극히 害로운 Cd, Hg 등의 重金屬이 檢出되었다는 國立保健院의 報告[18]도 있어서 이제 우리들의 生活 周邊에서 環境汚染[21,8,11]이나 食品公害[12]란 말을 소홀히 다룰 수 없는 立場이 되고 말았다. 特히 食生活과 關聯이 깊은 重金屬들은 어떤 특정 食品속에 縮積되고 濃縮되는 特性을 가졌다는 點이 問題가 된다. 따라서 그 量이 매우 微量이라 할지라도 오랜 시일에 걸쳐서 일단 강물이나 土壤속에 縮積되면 거기서 生育하고 있는 農作物이나 魚介類에 生體濃縮[6,14]되고 食物連鎖를 通하여 人體內에 縮積되기 마련이다.

重金屬에 汚染된 食品에 關한 硏究報告는 매우 많으나[9,15,17,19,23] 汚染된 食品의 調理에 따른 重金屬 含量變化를 硏究한 것은 比較的 적다. 堤[13]는 Cd 汚染米를 N-HCl에 浸漬하니 70~85%나 除去할 수 있으나 除去한 후 쌀의 用途가 制限되었다 하였고, 秋田들은[1] 汚染된 쌀을 물로 삶으므로써 어느 程度 除去할 수 있다고 하였다.

또한 高橋들은[5] Cd로 汚染된 조개를 식초에 절이므로써 60% 程度 抽出할 수 있었다고 하며, 한편 崔[4]는 市販 배추를 0.1ppm Cd 溶液에 30分間 浸漬한 후 흐르는 水道물에 3回 以上 洗滌하였더니 Cd를 거의 完

全히 除去할 수 있었다 하였다.

筆者들은 調理中에 認知할 수 없는 Cd汚染을 가상해서 食品에 Cd 一定量을 添加한 후 調理方法에 따른 Cd 含量變化를 살펴보고 약간의 知見을 얻었기에 그 結果의 大要를 간추려 보는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料

市販되고 있는 쌀(*Oryza sativa*), 홍합(*Mytilis coruscus*), 미꾸라지(*Misgurnus mizolepis*), 미역(*Undaria pinnatifida*) 및 김(*Porphyra tenera*) 一定量을 購入하여 水道물, 脫 ion水로 씻어 70°C에서 2晝夜 熱風乾燥시켜 保管하고 必要에 따라 그 一定量을 正確히 秤量하여 供試하였다.

2. 分析條件의 設定

上記 試料 一定量을 550°C의 電氣爐에서 乾式灰化시킨 후, N-HCl 10ml로서 殘渣를 녹이고 脫 ion水를 더하여 一定量으로 한다음 供試液으로 삼았다.

Cd 定量은 一般的으로 原子吸光法[3]을 利用하는 것이 原則으로 되어 있으나 原子吸光法으로 測定하기전 微量의 試料로 부터 Cd을 어떻게 抽出하느냐가 問題이다.

Sample
↓
Drying, 70°C, 24hr.
↓
Weighing
↓
Ashing, 500°C
↓
Fill up to 50ml+(N-HCl 10ml)
↓ boiling 5 min.
Separation funnel
| Ammonium citrate dibasic solution(10%) 10ml
| Hydronylamine hydrochloride solution(10%)10ml
↓ Thymol blue 2 drops
Neutralization
↓ Ammonia aq.(1:1) about 5ml
Chelation
| Dithizone chloroform solution(0.1%) 10ml
↓ 2min. shaking
Separation
↓
H_2O layer
↓
Gather Dithizone chloroform layer
| HCl (2:100) 20ml
↓ shaking 2min.
Dithizone chloroform layer
↓
Gather H_2O layer
↓ Gather 50ml mass flask
Determination

Fig. 1 Dithizone method for cadmium determination.

Sample
↓
Drying, 70°C, 24hr.
↓
Weighing
↓
Ashing, 500°C
↓
Fill up to 50ml+(N-HCl 10ml)
↓
Boiling, 5min.
↓
Separation funnel
↓ Methyl orange (0.1%) 2–3 drops
Neutralization NH_4OH (1:1) orange color
↓ HAc NaAc buffer 2.5ml(pH4.7)
Chelation
| APDC 2.5ml+MIBK 10ml
| 2min. shaking
↓ 15min. settling
Determination

Fig. 2 APDC-chelation method for cadmium determination.

一般으로는 Dithizone 法, APDC 法[28] (Ammonium pyrrolidine carbo dithioate), DDDC法 (Diethyl ammonium diethyl ditho carbamate)등이 利用되고 있으나 實驗材料나 分析條件에 따라 抽出方法에는 當然히 優劣이 있을 것이므로 本硏究室의 주어진 여건에 알맞는 抽出方法을 찾기 爲해서 우선 Dithizone法과 APDC法으로 回收實驗을 試圖하여 보았다.

곧 上記 供試液 一定量에 Cd 10γ를 添加하여 Fig. 1 및 Fig. 2와 같은 要領으로 實驗하였다.

이렇게 抽出 回收한 Cd 를 原子吸光法으로 測定하되 그 測定條件[2,26,27,29] 은 Table 1과 같다.

Table 1. Operating conditions for cadmium determination using AA. 610S type of detector

Lamp	8mA
Wavelength	228.9nm, 254nm
Slit width	1.9Å
Burner height	1~5cm
Acetylene	0.2/min
Air	5/min
Scale expansion	2
Recorder	U-125 MU type

3. 添加한 Cd의 pH에 따른 影響

添加한 Cd가 供試液의 pH에 따른 影響을 살펴보기 爲해서 供試材料(쌀)를 Cd 10ppm 溶液 일정량에 30分

Sample(rice)
↓
Immerse in cadmium solution
↓
Drying
↓
Ashing, 55°C
↓
Fill up 100ml+(0.1N-HCl 10ml)
↓
20ml
↓
pH adjust
↓
APDC-chelation
↓
Determination

Fig. 3 Extraction method of cadmium added to rice at the various pH.

間 浸漬한 후 乾式灰化하여 供試液을 만들되 供試液의 pH를 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 및 10.0으로 調整해서 Fig. 3과 같이 APDC 法으로 抽出 原子吸光 分析하였다.

4. Cd 溶液에 浸漬한 時間에 따른 影響

Cd 10 ppm 溶液에 供試材料(쌀)을 浸漬하되 經時的인 變化를 살펴보기 爲해서 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0, 및 12.0時間 浸漬한 후 Fig. 4와 같은 方法으로 APDC 法으로 Cd를 抽出, 原子吸光分析하였다.

Sample (rice)
↓
Immerse in cadmium solution for various time
↓
Drying
↓
Ashing
↓
Fill up 100ml+(0.1N-HCl 10ml)
↓
20ml
↓
APDC-chelation
↓
Determination

Fig. 4 Determination method of cadmium added to rice at various immersing time.

5. 醋酸浸漬에 따른 影響

各 供試材料 5g씩을 正確히 秤量하고 여기에 Cd 100γ (1ml=10γ 溶液을 利用)를 添加하여 때때로 흔들어서 1時間 放置하여 餘分의 液을 濾過, 除去한 후 殘渣를 0, 0.5, 1.0, 3.0, 및 10.0%의 各種 醋酸溶液 50ml에 浸漬해서 때때로 흔들어 30分間 放置하여 두었다가 다시 濾過, 濾液과 殘渣로 分離하고 APDC法으로 Cd을 抽出, 原子吸光分析하였다. 以上을 要約해서 表示한 것이 Fig. 5이다.

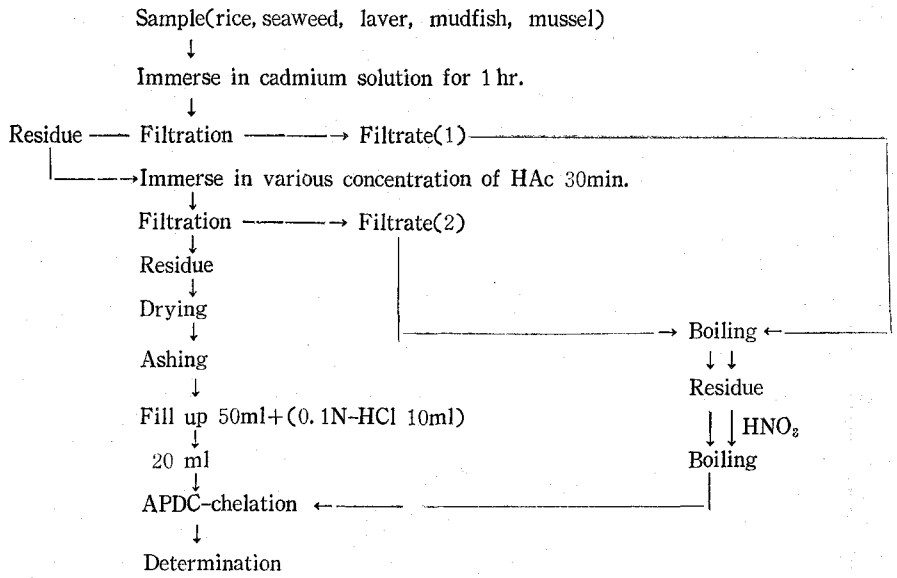

Fig. 5 Extracting method of cadmium added to sample at concentrtions of HAc.

結果 및 考察

1. 回收實驗

本實驗室에서 주어진 條件이 Cd 分析에 適否를 알아보기 爲해 우선 Cd 標準溶液에 依한 檢量線과 共存하는 他 ion의 干涉을 막기 爲해서 Willis의 標準添加法[29]을 利用한 檢量線은 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다.

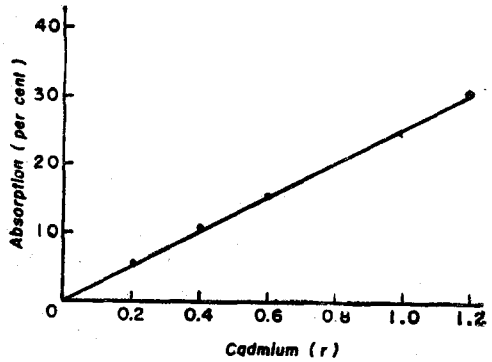

Fig. 6 Calibration curve of cadmium.

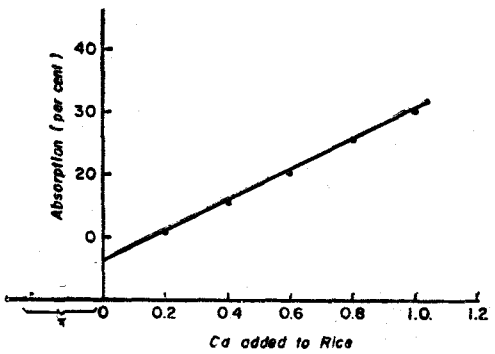

Fig. 7 Calibration curve using standard addition method.

또 쌀에 一定量의 Cd을 添加하고 Dithizone法과 APDC法으로 回收實驗한 結果는 Table 2와 같고 反復實驗으로 再現性을 調査한 結果는 Table 3과 같다.

Table 2. Recovery of cadmium added to rice.

Sample	Residual (ppm)	Cd added (ppm)	Recovery (%)	
			Dithizone	APDC
A	0.0006	0.1	98.2	97.6
B	0.0006	0.1	98.7	98.1
Average			98.3	97.9

Table 3. Repeatability of analytical methods of cadmium content in rice.

Replicate	Dithizone method (ppm)	APDC chelation method (ppm)
1	0.00061	0.00059
2	0.00065	0.00058
3	0.00063	0.00060
4	0.00064	0.00062
Average	0.00063	0.00060

곧 Dithizone法으로는 平均 98.3%, APDC法으로는 平均 97.9%로써 近似値를 나타내었고 또 그 再現性도 높기에 以下 Cd分析은 操作이 간편한 APDC法을 利用 分析하였다.

2. 添加한 Cd의 pH에 따른 影響

供試液(材料 : 쌀)에 HCl 또는 NaOH로써 pH를 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 및 10.0으로 調整하여 一晝夜 經過後 原子吸光分析한 結果는 Fig. 8과 같다.

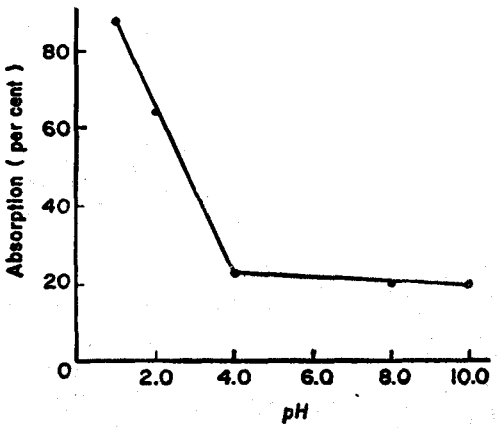

Fig. 8 Effect of pH value on the extraction of cadmium added to rice.

pH 1.0에서는 添加한 Cd의 90%를 回收할 수 있었는데 對해서 pH 2.0에서는 63%, pH 4.0에서는 23%, pH 8.0에서 21%로 pH의 上昇에 따라 Cd 回收率은 漸次로 減少하는 傾向을 보였다. 이와같은 傾向은 供試液中의 Cd가 pH의 上昇에 따라 $Cd(OH)_2$를 形成하는 까닭이라 推定되나 차후 더 幅넓은 確認實驗을 해봐야 確實히 斷言할 수 있겠다. 如何튼 食品中의 Cd 定量에 있어서 供試液을 長時間 放置할때는 pH가 적어도 1.0 정도의 强酸性으로 維持해두는 것이 바람직한 일이라 할 수 있겠다.

3. Cd 溶液에 浸漬한 時間에 따른 影響

供試材料(쌀) 一定量을 10ppm Cd溶液에 浸漬한 후 Cd의 汚染되는 程度를 測定해 본 結果는 Fig.9와 같다.

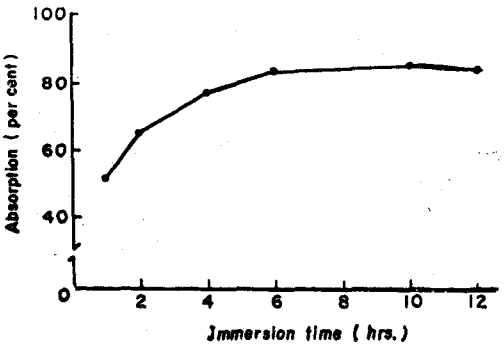

Fig. 9 Effect of immersing time on the cadmium added to rice.

1時間 浸漬할 때 約 51%, 2時間에서 64%, 4時間에서 78%, 6時間에서는 82%, 이렇게 經時的으로 汚染度가 增加되었으나 6時間 以後는 큰 變化를 찾아볼 수 없었다. 따라서 쌀을 天然水에 長時間 浸漬하여야 할 경우에는 먼저 天然水속의 重金屬 汚染 與否에 注意를 기우려야 하겠다.

4. 添加된 Cd가 醋酸浸漬에 따른 影響

供試材料 各 5g에 Cd(1ml=10γ) 標準溶液 10ml를 添加하여 1時間 放置한 후 濾過하고, 殘渣는 0, 0.5, 1.0, 3.0, 및 10.0% 醋酸溶液 50ml에 浸漬, 때때로 흔들면서 30分間 放置한 후 다시 濾過하고, 殘渣를 乾式灰化시켜 一定量으로 하여 原子吸光分析한 結果는 Table 4, 5, 6, 7 및 8과 같다.

Table 4. Effect of HAc concentrations on the extraction of cadmium added to rice(%).

HAc Conc.	Filtrate(1)	Filtrate(2)	Residue
0	23.2	20.8	56.0
0.5	22.9	28.7	48.4
1.0	20.7	36.5	42.8
3.0	20.2	49.8	30.0
10.0	20.3	58.9	20.8
Average	21.5	38.9	39.6

Tadle 5. Effect of HAc concentrations on the extraction of cadmium added to seaweed(%).

HAc Conc.	Filtrate(1)	Filtrate(2)	Residue
0	20.5	21.7	57.8
0.5	20.4	3.29	46.7
1.0	19.8	41.6	38.6
3.0	19.9	58.4	21.7
10.0	19.3	64.1	16.6
Average	20.0	43.7	36.3

Table 6. Effect of HAc concentrations on the extraction of cadmium added to laver(%).

HAc Conc.	Filtrate(1)	Filtrate(2)	Residue
0	21.5	27.4	51.1
0.5	21.3	33.9	44.8
1.0	20.4	49.8	29.8
3.0	20.6	60.7	18.7
10.0	20.3	61.9	17.8
Average	20.8	36.7	32.4

Table 7. Effect of HAc concentrations on the extraction of cadmium added to mudfish(%).

HAc Conc.	Filtrate(1)	Filtrate(2)	Residue
0	19.2	20.7	60.1
0.5	19.8	22.1	58.1
1.0	24.2	26.3	49.5
3.0	28.5	33.3	38.2
10.0	28.1	34.9	37.0
Average	24.0	27.5	48.6

Table 8. Effect of HAc concentrations on the extraction of cadmium added to mussel(%).

HAc Conc.	Filtrate(1)	Filtrate(2)	Residue
0	28.9	33.3	37.8
0.5	27.4	41.9	30.7
1.0	27.9	48.4	23.7
3.0	27.0	50.7	22.3
10.0	27.0	53.5	19.5
Average	27.6	45.6	26.8

곤 쌀은 添加한 Cd中 여액에 20% 程度가 남고 거의 80%가 쌀을 汚染시켰으나 이것을 다시 各種 濃度의 醋酸으로 浸漬한 結果 水洗한 對照區가 20% 程度 抽出할 수 있는데 對해서 0.5% 醋酸은 28.7%, 1.0%는 36.5%, 3.0%는 49.8% 이렇게 醋酸의 濃度가 진해짐에 따라 抽出되는 量은 增加되고 相對的으로 쌀에 恒存되는 量은 減少하는 傾向을 보이면서 10% 醋酸에서는 最初에 添加한 量의 거의 1/3만이 恒存하는 結果를 보여주었다. 다시 김에 添加한 것도 쌀의 경우와 同一한 傾向을 나타내며 3.0%에서 60%가 溶出되고 18% 內外가 恒存하며 미역과 홍합도 역시 김과 거의 비슷한 結果를 보이고 있었으나, 단지 미꾸라지의 경우는 恒存量이 他 供試材料에 比해서 약간 많은듯 3.0% 醋酸에서 38.2%가 恒存하였다. 結果的으로 調理途中에 뜻하지 않은 Cd의 添加나 汚染을 가상할 경우 家庭에서 널리 利用하고 있는 食醋(거의 3%醋酸에) 一定時間浸漬하여 調理를 한다면 材料에 따라 약간의 差가 있기는 하나 거의 2/3 만큼이나 除去할 수 있음을 알 수 있었다.

摘 要

cadmium으로 汚染된 食品이 調理하는 과정에서 어떻게 변하는가를 알아보기 爲하여 原子吸光分析法을 利用해서 實驗한 結果는 다음과 같다.

1. 쌀에 cadmium를 添加한 다음 回收實驗한 結果 Dithizone法으로는 平均 98.3%, APDC法은 97.9%이고 反復實驗의 結果 再現性도 매우 좋았다.

2. 供試液을 一定時間 放置할 때는 溶液의 pH를 적어도 1.0程度의 强酸性으로 하는 것이 좋겠다.

3. 쌀을 cadmium溶液에 浸漬하였더니 經時的으로 cadmium의 汚染度가 增加하였으나 6時間 以後는 별로 變化가 없었다.

4. 쌀, 김, 미역, 미꾸라지, 홍합 등에 cadmium을 첨가하고 各種 濃度의 醋酸으로 浸出시킨 結果는 食品에 따라 多少 差가 있기는 하나 거의 1/3程度로 恒存量이 減少하였다.

문 헌

1) 秋田喜美 外 3人共著(1974): 日本公衆衛生誌, 21 (1), 11～15.

2) Amos, M.D. and Willis, Jillis, J.B.(1966): Use of High-temperature Pre-mixed Flames in Atomic Absorption Spectroscopy, Spectrochimica Acta, 22(7), 1325～1343.

3) A.O.A.C.(1975): Methods of the Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C.

4) 崔奉順(1977): 調理用水에 添加한 Cadmium이 調理에 미치는 影響, 효성여자대학 대학원 석사학위논문, 2～4.

5) 高橋節子 外 3人共著(1977): 食品中のカドミウムの調理による變化(第1報), 調理科學會誌, 6(1), 30～34.

6) Dudas, M.J. Pawluk (1975): Trace Elements in Sewage and Metal Uptake by Plant Grown Rludge Amended Soil. Can. J. Soil Sci., 55, 239～243.

7) Frank, S. Child(1974): Cadmium and Lead Release in Foodware To Key Fall Confab, American Glass Review, 95(2) 8～21.

8) Friberg, L., M. Discator, and G. Norderg (1971): Cadmium in the Environment. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

9) Garcia, W. J., C, W. Blessin, and G.E Inglett(1974): Heavy Metals in Food Products From Corn, Amer. Assoc. of Cere. of Cere. Chem., 51(6), 779～787.

10) 堀口博著(1975): 公害食品, 三共社, 32～33.

11) 岩堀修一 (1974): 環境による食品の汚染[Ⅰ], 農業及園藝, 49(9), 1115～1118.

12) 岩堀修一 (1974): 環境による食品の汚染[Ⅱ], ibid. 49(10), 1235～1238.

13) 堤忠一 (1972): 食の科學(9), 5～11.

14) John, M.K. (1973): Cadmium uptake by eight food crops as influenced by various soil levels of cadmium environ., Pollut. 4, 7～15.

15) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (1972): Evaluation of certain food additives and contaminants mercury, lead, and cadmium, Sixteenth report (FAO Nutrition Meetings Report Series, No. 51: Wed Hith Org. Tech. Rep. Ser., No. 505).

16) 강제원 (1968): 한국동식물도감(해조류), 삼화사, 149～151, 181～184.

17) Kirkpatrick, D.C. and D.E. Coffin (1974):

The Trace Metal Content of Representative Canadian Diets in 1970 and 1971, J. Inst. Can. Sci. Tech. Aliment., 7(1), 56~58.

18) 國立保健院 (1977): 人體有害 重金屬檢出, 조선일보, 1977. 10. 21日字.

19) M'eranger, J.C. and D.C. Smith (1972): The Heavy Metal Content of a Typical Canadian Diet, Can. J. Public Health. 63(1), 53~58.

20) Mertz, W., and W. E. Cornatze (eds.) (1971): Newer trace elements in nutrition, Marcel Dekker, New York.

21) 日本厚生省環境衛生局食品化學課編(1974): 營養學から見た微量元素, 食品衛生研究, 24(10), 764~766.

22) Smith, D.C. (1971): Pesticide Rresidues in the Total Diet in Canada, Pestic. Sci., 2(1), 92~96.

23) Snodin, D.J. (1973): Lead and Cadmium in Baby Foods, J. Assoc. Public Anal., 11(4). 112~119.

24) "Survey, of Cadmium in Food" (1973): Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London.

25) Szarski, P. (1971): The Determinaton of Trace Elments in Food by Atomic Absorption Tech. in Aust., May 1971, 216~217.

26) Thind, G. S. (1972): Role of Cadmium in Human and Experimental Hypertension, J. Air Pollution Cont. Asso., 22(3), 267~270.

27) Walsh, A. (1955): The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, Spectrochimica Acta 7, 108~117.

28) Willis, J.B. (1962): Determation of Lead and Other Heavy Metals in Urine by Atomic Absorption Spectroscopy, Anal. Chem., 34(6) 614~617.

29) Willis, J.B. (1963): The Analysis of Biological Materials by Atomic Absorption Spectroscopy, Clini. Chem., 11(2), 251~258.