KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 37, No. 6, pp. 882~888 (2005)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

어류 중 메틸수은 분석법 확립 및 모니터링

김희연[1,*] · 정소영 · 소유섭 · 오금순 · 박성수 · 서정혁 · 이은주 · 이윤동 · 최우정 · 엄지윤 · 송민수 · 이종옥 · 우건조

[1]경인지방식품의약품안전청 시험분석팀, 식품의약품안전청 식품평가부

The Study on the Methylmercury Analysis and the Monitoring of Total Mercury and Methylmercury in Fish

Hee-Yun Kim[1,*], So-Young Chung, You-Sub Sho, Geum-Soon Oh, SeongSoo Park, Jung-Hyuk Suh, Eun-Ju Lee, Yoon-Dong Lee, Woo-Jeong Choi, Ji-Yoon Eom, Min-Soo Song, Jong-Ok Lee, and Gun-Jo Woo

[1]*Testing and Analysis Team, Gyeongin Regional KFDA*
Department of Food Safety Evaluation, KFDA

Procedure for analysis of methylmercury in fish was developed, involving addition of HCl, extraction with toluene, and clean-up using L-cystein solution. Obtained extract is analyzed by gas chromatography with electron capture detector using Ulbon HR-Thermon-Hg column. Detection limit and recovery of the method were 0.005 mg/kg (expressed as Hg), 98-107 (103%), respectively. Total mercury and methylmercury concentrations in 175 commercial fish samples ranged from [mean-max (mean), unit: mg/kg]: 0.014-1.200 (0.270) and 0.006-0.901(0.168) in tuna-fish, 0.020-0.934 (0.323) and 0.012-0.553 (0.149) in marlin-fish, 0.082-0.782 (0.391) and 0.040-0.436(0.201) in shark, 0.023-0.031 (0.026) and 0.013-0.018 (0.015) in salmon, 0.098-0.193 (0.133) and 0.031-0.015(0.090) in tilefish, and 0.031-0.214 (0.089) and 0.016-0.093 (0.042) in canned tuna respectively. No sample of analyzed fish exceeded 1.0 mg/kg wet wt., limit for methylmercury established by Codex. In all species examined, estimated weekly intake was lower than Provisional Tolerable Weekly Intake recommended by the JECFA (the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives).

Key words: methylmercury, tuna-fish, marlin-fish, shark, canned tuna, gas chromatography

서 론

수은(Hg)은 화학적 형태에 따라 elementary mercury(Hg^0), 무기수은($HgCl_2$), 유기수은(CH_3HgCl)으로 분류되며, 해양 환경 중에 존재하는 대부분의 수은은 무기형태이다. 그러나 이러한 무기수은은 퇴적물 중에 있는 혐기성 세균에 의해 유기수은인 메틸수은(methylmercury)으로 변환될 수 있다(1). 메틸수은은 친유성이기 때문에 세포막을 쉽게 통과하여 중추신경계내의 단백질 합성에 관여하는 효소를 불활성화시킴으로서 중추신경계에 영향을 미치게 되며 특히, 태아기에 메틸수은에 과량 노출되면 아동기에 정신지체가 일어난다는 연구결과(2-4)에서 보듯이 여러 형태의 수은 중에서 독성이 가장 강하다. 또한, 메틸수은은 생물농축이라는 특성으로 인하여 먹이사슬의 상위로 갈수록 많은 양이 포함되어 있으며 주로 어류를 통하여 인간에게 축적된다.

*Corresponding author: Hee Yun Kim, Testing and Analysis Team, Gyeongin Regional KFDA, 120 Juan-Dong, Incheon 402-835, Republic of Korea
Tel: 82-32-450-3361
Fax: 82-32-442-4622
E-mail: pmheekim@kfda.go.kr

최근 FAO/WHO 합동 식품첨가물 전문가위원회(The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서는 메틸수은의 잠정주간섭취량(Provisional Tolerable Weekly Intake, 이하 PTWI)을 3.3 μg/kg bw에서 1.6 μg/kg bw로 하향 조정한 바 있으며, 미국의 식품의약품안전청(Food and Drug Administration, FDA)에서는 어류 중 메틸수은의 action level을 1 mg/kg(wet wt)로 설정하고 있다(5). 일본의 경우에는 참치 등 심해성 어류를 제외한 어류 중 총수은 함량을 0.4 mg/kg(wet wt)이하로 정하고 있으며, 수은함량이 0.4 mg/kg을 초과하는 어류에 대해서는 메틸수은기준인 0.3 mg/kg을 재적용하여 적부를 판정하고 있다(6). 유럽연합은 심해성 어류를 제외한 일반어류 중 총수은 함량을 0.5 mg/kg, 육식성 어류는 1 mg/kg으로 기준을 정하고 있으며(7), Codex에서는 상어, 황새치, 참치 등의 육식성 어류의 메틸수은 guideline level을 1 mg/kg, 이외 다른 일반어류는 0.5 mg/kg으로 설정하고 있다(8). 우리나라의 경우 해산 어·패류(연체류 포함)와 담수어의 중금속 잔류허용기준은 총수은이 0.5 mg/kg이하(심해성 어류 및 참치류 제외)로 규정되어 있다(9).

한편, 메틸수은의 분석을 위해 널리 사용되는 분석방법으로는 GC-ECD(electron capture detector), GC-AFS(atomic fluores-

Table 1. Operating condition of mercury analyzer

Classification	Heating condition	Standard solution (10 ng/mL)	Samples
Sample amount		0, 50, 100 μL	100 mg
Mode selector		1	2
	1st step	1 min	10 min
	2nd step	4 min	6 min
Additive		Unnecessary	M+S+M+B+M
Washing liquid		Distilled deionized water	
Measuring range		200 ng-1000 ng	
Combustion gas flow		0.5 (L/min)	
Carrier gas flow		0.5 (L/min)	

*M: Sodium carbonate anhydrous: Calcium hydroxide = 1 : 1 (w/w).
B: Aluminium oxide anhydrous, S: Sample.
Solid sample: M+S+M+B+M.

cence spectrometry), GC-AAS(atomic absorption spectrometry), GC-MIP-AES(microwave induced plasma-atomic emission spectrometry) 등의 분석방법과 ICP-mass spectrometry(MS)와 Fourier transform infrared spectrometry등이 있다(10-14).

그러나 기기의 보편성 등을 감안할 때 GC-ECD를 이용한 방법이 가장 일반적인 분석방법이며(15-18), 일본, AOAC에서도 메틸수은의 공정 분석방법으로 GC-ECD를 채택하고 있다(6,19).

본 연구에서는 국내·외 연구자료를 토대로 메틸수은 분석법을 확립하고 메틸수은의 함량이 높다고 알려진 다랑어류, 새치류, 상어류, 옥돔, 연어 및 시판 참치 통조림 중의 총수은 함량과 메틸수은 함량을 측정한 후 향후 어류 중 수은에 대한 기준 및 규격 제·개정 시 정책자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

조사대상시료

다랑어류 5종(참다랑어, 날개다랑어, 황다랑어, 눈다랑어, 가다랑어), 새치류 4종(청새치, 황새치, 녹새치, 돛새치), 상어류 3종(청상아리, 흑기흉상어, 홍살귀상어), 연어, 옥돔을 해양수산부 및 국립수산과학원의 협조를 얻어 채취하였으며, 참치 통조림은 시중의 슈퍼에서 구입하여 사용하였다.

어류 중 총수은 분석

수은 표준용액은 원자흡광분석용 표준원액(Wako Pure Chemical Industry Ltd., Osaka, Japan)을 사용하여 0.001% L-cysteine 용액으로 희석하여 사용하였다. 수은 측정용 첨가제로 사용된 sodium carbonate anhydrous:calcium hydroxide 혼합물(1 : 1, w/w, 첨가제 M. Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)과 aluminium oxide anhydrous(첨가제 B, Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)는 800℃에서 2시간 가열처리한 후 방냉하여 사용하였다. 시료 중 수은 함량은 첨가제 M, 시료, 첨가제 M, B, M의 순으로 아래쪽부터 담아 가열기화금아말감법(combustion gold amalgamation method)에 의거하여 mercury analyzer(model SP-3D, Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 Table 1의 조건에서 분석하였다.

어류 중 메틸수은 분석

표준용액 및 시액 제조: 염화메틸수은 표준품 0.1252 g을 정확히 달아 톨루엔 100 mL에 녹여 수은으로써 1,000 μg/mL의 stock solution을 제조한 후 톨루엔으로 단계적으로 희석하여 검량선용 표준용액을 제조하였으며 L-cysteine 용액은 L-cysteine hydrochloride monohydrate 10.0 g, sodium acetate trihydrate 0.8 g, sodium sulfate 12.5 g을 물 100 mL에 교반하면서 녹여, 사용시 마다 제조하였다. 염산(3+1)용액은 hydrochloric acid와 증류수를 3 : 1의 비율로 제조하여 사용하였다.

GC 컬럼의 검토: DB-5ms(60 m×0.25 mm i. d., J & W Scientific, Folsom, CA, USA), DB-608(30 m×0.53 mm i. d., J & W Scientific, Folsom, CA, USA) 및 Ulbon HR-Thermon-Hg(15 m×0.53 mm i. d., Shimazu Co. Kyoto, Japan) 등 3가지의 모세관 컬럼을 비교, 검토하였다.

시료 전처리 방법 검토: AOAC Official Method 988.11 및 일본위생소육법을 응용한 방법에 대한 회수율을 측정하여 비교, 검토하였다(8,19).

어류 중 메틸수은 함량 모니터링: 확립된 분석법을 이용하여 총 175건의 대상어류에 대한 메틸수은 함량을 조사하였다.

외국 모니터링 결과 비교 및 어류 중 수은함량의 안전성 평가

어류 중 수은 함량에 대한 안전성을 평가하기 위하여 영국, 일본, 미국의 어류 중 총수은 및 메틸수은 모니터링 결과와 본 연구결과를 비교, 검토하였고, 본 연구에서 조사된 어류 중 수은의 주간섭취량을 평가하기 위하여 '02 국민건강·영양조사 결과보고서(20) 중 각 어류의 1인 1일당 섭취량을 이용하여 주간섭취량을 산출(성인체중 60 kg으로서)한 후 JECFA에서 설정한 주간섭취허용량과 비교하여 안전성을 평가하였다.

결과 및 고찰

어류 중 메틸수은 분석법 확립

GC 컬럼의 선정: DB-5ms, DB-608 및 Ulbon HR-Thermon-Hg 컬럼을 비교한 결과 DB-608의 경우에는 메틸수은의 분리가 다소 곤란하였고 DB-5ms 컬럼은 메틸수은을 분리 가능하나 시료에 적용시 방해 피크의 생성이 두드러져 실제 시료 분석시 어려움이 있었다. 따라서 방해 피크가 없고 수은의 분리가 매우 명확한 수은 전용 컬럼인 Ulbon HR-Thermon-Hg을 선택하여 어류 모니터링에 사용하였다. Fig. 1은 Ulbon HR-Thermon-Hg 컬럼을 이용하여 실제 어류 시료를 GC-ECD로 분석하였을 때의 크로마토그램을 나타낸 것이다.

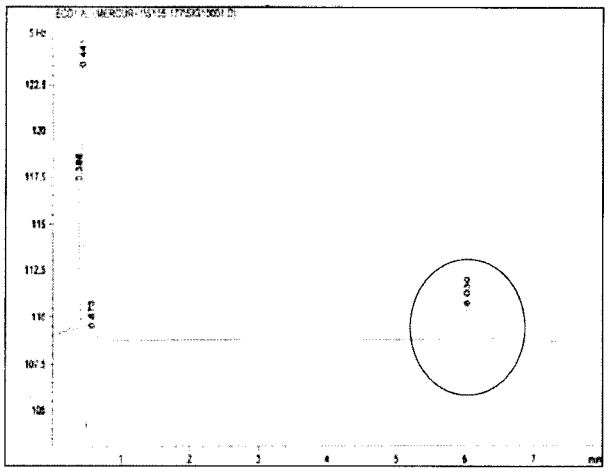

Fig. 1. GC-ECD chromatograms from determination of methylmercury in fish sample using HR-Thermon-Hg column.

시료 전처리 방법 확립: AOAC official method 988.11 및 일본식품위생소육법의 염산성 벤젠 재추출법을 응용하여 식약청에서 확립한 염산성 톨루엔 재추출법은 Fig. 2에서 보는 바와 같다. AOAC에서 제시한 분석법의 경우 톨루엔으로 추출한 후 정제과정 없이 바로 기기분석하는 데 반해 일본식품위생소육법은 벤젠을 추출용매로 사용하여 L-cystein 용액으로 정제한 후 기기분석하도록 제시되어 있다. 본 연구에서는 일본식품위생소육법을 응용하여 추출용매로는 톨루엔을 사용하고 분석에 사용되는 시약, 시액의 농도 및 사용량을 경제적이고 간편하며, 실험에 용이하도록 일부 변형하여 어류 중 메틸수은 분석법을 확립하였다. 확립된 분석법의 회수율은 98-106%(평균 103%)이었고 검출한계는 0.005 mg/kg(Hg으로써)이었다.

GC에 의한 분석법 Validation: 가스크로마토그래피를 이용한 어류 중 메틸수은 분석은 검출기는 전자포획검출기(ECD)를, 칼럼은 Ulbon HR-Thermon Hg(15 m×0.53 mm i. d., Shimazu Co., Kyoto, Japan)을 이용하였고, 기기조건은 주입구 온도는 220°C, 검출기 온도는 230°C, 오븐 온도는 140°C, 이동상 가스는 질소, 이동상 가스 유량은 10 mL/min, 주입량은 1 μL(split ratio 3 : 1)로 하였다. 상관계수(R^2)는 0.99988로 우수한 직선성을 보였고 검출한계는 0.005 mg/kg이었다.

어류 중의 총수은 및 메틸수은 함량

수은의 함량이 많은 것으로 알려진 다랑어류(참다랑어, 눈다랑어, 황다랑어, 날개다랑어, 가다랑어), 새치류(청새치, 황새치, 녹새치, 돛새치), 상어류(청상아리, 홍살귀상어, 흑기흉상어) 및 연어, 옥돔 및 유통 중인 참치 통조림에 대한 총수은 및 메틸수은 함량을 측정한 결과 실험한 시료 중 Codex의 메틸수은 기준(육식성 어류 1 mg/kg)을 초과한 시료는 없었으며(8) 시료 각각의 총수은 및 메틸수은 함량은 다음과 같다.

다랑어류: 확립된 분석법으로 어류 중 메틸수은 함량을 측정한 결과는 Table 2에서 보는 바와 같다. 다랑어류 중에서는 참다랑어의 총수은 및 메틸수은 함량이 각각 0.446-1.200 mg/kg (평균 0.829 mg/kg) 및 0.247-0.901 mg/kg(평균 0.527 mg/kg)로 가장 높았고 가다랑어가 0.014-0.036 mg/kg(평균 0.023 mg/kg) 및 0.006-0.017 mg/kg(평균 0.011 mg/kg)로 가장 낮은 수치를 보였다. Storelli 등의 연구(21)에 따르면 참다랑어와 날개다랑어

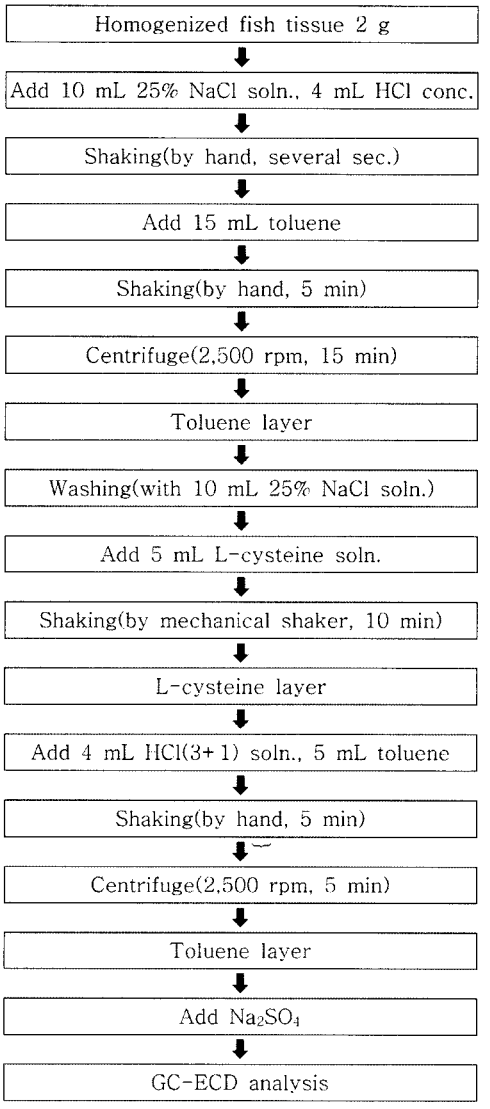

Fig. 2. Schematic diagram of the analytical procedure used for methylmercury determination.

의 총수은 및 메틸수은의 함량이 각각 0.16-2.59 mg/kg(평균 1.18 mg/kg) 및 0.16-1.95 mg/kg(평균 1.10 mg/kg)이었고, 0.84-1.45 mg/kg(평균 1.17 mg/kg) 및 0.80-1.37 mg/kg(평균 1.06 mg/kg)이었다고 보고한 바 있다. 이는 본 연구결과보다 다소 높은 수은 함량을 나타내고 있다. 또한, 2004년 일본수산청에서 황다랑어, 참다랑어, 날개다랑어, 눈다랑어의 수은함량을 조사하여 발표한 연구(22)에 따르면 황다랑어의 총수은 및 메틸수은 함량은 0.03-0.17 mg/kg(평균 0.08 mg/kg) 및 0.01-0.13 mg/kg(평균 0.06 mg/kg), 참다랑어의 경우 총수은 및 메틸수은의 함량은 0.30-2.34 mg/kg(평균 0.68 mg/kg) 및 0.21-1.30 mg/kg(평균 0.48 mg/kg)이었고, 날개다랑어의 경우에는 총수은 및 메틸수은이 각각 0.19-0.34 mg/kg(평균 0.25 mg/kg) 및 0.12-0.25 mg/kg(평균 0.16 mg/kg), 눈다랑어의 경우 총수은 및 메틸수은 각각 0.25-1.95 mg/kg(평균 0.65 mg/kg) 및 0.21-1.33 mg/kg(평균 0.46 mg/kg)으로 검출되었다고 보고되고 있는데 이는 본 연구결과와 비슷한 양상이였다. 수은은 축적성이 있어 어류의 크기, 중량 및 섭식 상태 등에 따라 그 함량의 차이가 매우 큰 것으로 판단된다.

새치류: Table 3은 청새치, 황새치, 녹새치, 돛새치 등 4종의

Table 2. Total mercury, methylmercury concentrations expressed as Hg (mg/kg wet wt) and percentage ratios of methylmercury to total mercury in tuna-fish

Species		No. of sample	Weight range (kg)	Total Hg	MeHg	% MeHg
Scientific name	Common name*					
Thunnus thynnus	Bluefin tuna	7	10.5-68.6	0.446-1.200 (0.829)	0.247-0.901 (0.527)	52.1-78.7 (62.2)
Thunnus obesus	Bigeye tuna	12	21.5-31.4	0.208-0.278 (0.248)	0.104-0.282 (0.174)	49.0-100.0 (69.2)
Thunnus albacares	Yellowfin tuna	12	21.5-24.4	0.078-0.144 (0.108)	0.039-0.072 (0.058)	47.8-67.5 (54.6)
Thunnus alalunga	Albacore	12	16.7-24.3	0.240-0.582 (0.377)	0.155-0.342 (0.218)	45.9-70.4 (59.0)
Katrapturus pelamis	Skipjack tuna	12	1.34-1.70	0.014-0.036 (0.023)	0.006-0.017 (0.011)	40.6-55.9 (47.9)
Total		55		0.014-1.200 (0.270)	0.006-0.901 (0.168)	40.6-100.0 (58.3)

*Bluefin tuna: 참다랑어, Bigeye tuna: 눈다랑어, Yellowfin tuna: 황다랑어, Albacore: 날개다랑어, Skipjack tuna: 가다랑어.

Table 3. Total mercury, methylmercury concentrations expressed as Hg (mg/kg wet wt) and percentage ratios of methylmercury to total mercury in marlin-fish

Species		No. of sampled	Weight range (kg)	Total Hg	MeHg	% MeHg
Scientific name	Common name*					
Tetrapturus audax	Striped marlin	12	21.8-26.0	0.020-0.434 (0.194)	0.012-0.263 (0.099)	40.3-93.6 (57.9)
Xiphias gladius	Swordfish	12	15.7-22.3	0.315-0.934 (0.658)	0.153-0.553 (0.357)	40.1-61.0 (53.3)
Makaira mazara	Pacific blue marlin	12	7.2-50.6	0.097-0.760 (0.331)	0.024-0.217 (0.097)	19.7-37.6 (28.2)
Istiophorus platyperus	Pacific sailfish	12	10.8-15.7	0.064-0.156 (0.108)	0.023-0.059 (0.041)	28.7-46.3 (38.2)
Total		48		0.020-0.934 (0.323)	0.012-0.553 (0.149)	19.7-93.6 (44.4)

*Striped marlin: 청새치, Swordfish: 황새치, Pacific blue marlin: 녹새치, Pacific sailfish: 돛새치.

Table 4. Total mercury, methylmercury concentrations expressed as Hg (mg/kg wet wt) and percentage ratios of methylmercury to total mercury in sharks

Species		No. of sampled	Weight range (kg)	Total Hg	MeHg	% MeHg
Scientific name	Common name*					
Isurus oxyrinchus	Mako shark	12	9.0-12.4	0.346-0.782 (0.549)	0.174-0.371 (0.275)	36.4-58.5 (51.1)
Carcharhinus leucas	Blacktip shark	12	10.0-13.0	0.082-0.159 (0.125)	0.040-0.082 (0.061)	43.1-52.6 (48.4)
Sphyrna lewini	Scalloped hammerhead shark	12	4.2-5.0	0.353-0.715 (0.498)	0.186-0.436 (0.267)	49.8-61.2 (53.1)
Total		36		0.082-0.782 (0.391)	0.040-0.436 (0.201)	36.4-61.2 (50.9)

*Mako shark: 청상아리, Blacktip shark: 흑기흉상어, Scalloped hammerhead shark: 홍살귀상어.

새치류 중의 총수은 및 메틸수은 함량을 나타낸 결과이다. 새치류의 경우에는 황새치가 총수은 및 메틸수은 각각 0.315-0.934 mg/kg, 0.153-0.553 mg/kg으로 나타나 가장 높은 수치를 나타내었고 그 외, 녹새치, 청새치, 돛새치의 순으로 메틸수은의 함량이 나타났다.

Dabeka 등(23)은 황새치중의 총수은 함량이 0.399-3.845 mg/kg(평균 1.822 mg/kg)이었다고 보고되고 있으며, FDA 모니터링 프로그램(1990-2003)에 의하면(24) 최저 0.100 mg/kg에서 최고 3.220 mg/kg까지 검출되었다고 한다. 또한, 영국식품규격청(Food Standard Agency, FSA)에서는 황새치의 수은 함량이 0.15-2.7 mg/kg이었다고 보고되고 있다(25). 이는 본 연구결과보다 다소 높은 경향을 보이나 앞서 서술한 바와 같이 어체의 크기 및 중량 등의 차이에 그 원인이 있을 것으로 판단된다.

상어류: Table 5는 상어류의 수은함량에 대한 결과를 나타내었다. 상어는 '돔배기'라 하여 특정지방에서는 명절음식 또는

Table 5. Total mercury, methylmercury concentrations expressed as Hg (mg/kg wet wt) and percentage ratios of methylmercury to total mercury in salmon, Japanese tilefish and canned tuna

Species		No. of sampled	Weight range (kg)	Total Hg	MeHg	% MeHg
Scientific name	Common name*					
Onchorhynchus kisutch	Salmon	12	4.0-4.9	0.023-0.031 (0.026)	0.013-0.018 (0.015)	54.5-66.0 (58.2)
Branchiostegus japonicus	Japanese tilefish Red horsehead	12	0.2-0.5	0.098-0.193 (0.133)	0.015-0.090 (0.056)	14.2-50.8 (40.7)
	Canned tuna	12	0.1-0.17 (can)	0.031-0.214 (0.093)	0.016-0.093 (0.044)	37.9-94.8 (50.0)
Total				36		

*Salmon: 연어, Japanese tilefish, Red horsehead: 옥돔, Canned tuna: 참치 통조림.

Table 6. Comparison of UK, Japan and US survey data for total mercury in some fish and canned tuna (mg/kg)

Species	Present study ('04)			UK data ('03) (26)			Japan data ('03) (27)			US FDA data ('00) (28)		
	n	Mean	Range	n	Mean	Range	n	Mean	Range	n	Mean	Range
Tuna-fish	55	0.27	0.014-1.20	20	0.40	0.10-1.50	234	0.37	0.03-2.34	191	0.32	ND*-1.31
Swordfish	12	0.66	0.315-0.934	13	1.40	0.15-2.70	37	0.93	0.63-1.71	598	1.00	0.10-3.22
Shark	36	0.39	0.082-0.782	5	1.50	1.00-2.20	30	0.54	0.36-0.81	324	0.96	0.05-4.54
Pacific blue marlin	12	0.33	0.097-0.760	7	1.10	0.41-2.20	22	0.41	0.02-0.76	1	0.88	0.88
Salmon	12	0.03	0.023-0.031	14	0.05	0.03-0.08	4	0.14	0.02-0.48	52	ND	ND-0.18
Tuna (canned)	12	0.09	0.031-0.214	54	0.19	0.03-0.71	-	-	-	248	0.17	ND-0.75

*ND: Not Detected.

Table 7. Comparison of Japan and US FDA data for methylmercury in some fish and canned tuna (mg/kg)

Species	Present study ('04)			Japan data ('03) (27)			US FDA data ('00) (24)		
	n	Mean	Range	n	Mean	Range	n	Mean	Range
Tuna-fish	55	0.168	0.006-0.901	30	0.22	0.01-0.68	54	0.19	ND-0.90
Swordfish	48	0.149	0.012-0.553	37	0.65	0.46-1.00	450	0.96	ND-3.22
Shark	36	0.201	0.040-0.436	30	0.35	0.25-0.45	111	0.90	ND-2.95
Pacific blue marlin	12	0.015	0.013-0.018	22	0.31	ND*-0.53	1	0.39	0.39
Salmon	12	0.056	0.015-0.090	-	-	-	6	0.08	ND-0.19
Tuna (canned)	12	0.042	0.016-0.093	-	-	-	215	0.17	ND-0.75

*ND: Not Detected.

제사음식으로 사용하고 있으며 지방마다 차이는 있으나 식용하는 어종은 청상아리, 귀상어, 흑기흉상어, 돔발상어 등이다. 조사된 상어류는 특히 우리나라에서 식용빈도가 높은 청상아리, 흑기흉상어, 홍살귀상어를 대상으로 하였다. 상어류 중 수은함량이 가장 높은 어종은 청상아리로서 총수은 및 메틸수은의 함량이 각각 0.346-0.782 mg/kg(평균 0.549 mg/kg) 및 0.174-0.371 mg/kg(평균 0.275 mg/kg)으로 나타났으며 홍살귀상어, 흑기흉상어의 순으로 수은함량이 나타났다. FDA 모니터링 프로그램(1993-2003)에 따르면(24) 청상아리(16시료)의 총수은 함량은 최저 0.270 mg/kg에서 최고 2.010 mg/kg이었고 또한, 시료 50개의 메틸수은 함량을 분석한 결과는 0.270-3.700 mg/kg이였으며, 흑기흉상어의 경우에는 메틸수은이 0.230-3.900 mg/kg, 홍살귀상어는 1.650 mg/kg의 메틸수은이 있다고 조사되어 보고되고 있다. 또한, 영국 FSA가 품종이 정확하지 않은 상어의 총수은 함량을 측정한 결과(25) 1.000-2.200 mg/kg으로 평균 1.500 mg/kg이었다고 발표하였으며, Dabeka 등(23)이 캐나다의 어패류 중의 총수은 함량을 측정한 결과에 의하면 흑기흉상어의 총수은 함량은 최저 1.346 mg/kg에서 최고 2.729 mg/kg으로 조사되었다고 보고되고 있다. 이는 본 연구의 결과와 비교해 볼 때 상어류 중의 수은 함량이 유의적으로 높게 나타난 것으로 어류의 크기, 나이, 어획장소 및 어획시기등과 상관성이 있을 것으로 판단된다.

연어, 옥돔 및 참치 통조림: 연어, 옥돔 및 참치 통조림의 수은함량을 나타낸 결과는 Table 5와 같다. 연어의 경우에는 총수은 및 메틸수은이 각각 0.023-0.031 mg/kg(평균 0.026 mg/kg) 및 0.013-0.018 mg/kg(평균 0.015 mg/kg)으로 나타났으며 옥돔은 총수은 및 메틸수은이 각각 0.098-0.193 mg/kg(평균 0.133 mg/kg) 및 0.015-0.090 mg/kg(평균 0.056 mg/kg)으로 연어보다는 다소 수치가 높았으나 일반적으로 낮은 수은함량을 나타내었다. 영국 FSA의 모니터링 결과(25) 연어의 총수은 함량이 0.03-0.08 mg/kg(평균 0.05 mg/kg)이었다고 보고되고 있으며, FDA 모니터링 프로그램(1990-2003)에서는 메틸수은 함량이 최저 불검출에서 최고 0.180 mg/kg으로 조사되어 보고되고 있다(24). 또한, Dabeka 등이 발표한 연구결과를 보면(23) 연어 중의 총수은 함량이 최저 0.016 mg/kg에서 최고 0.063 mg/kg이었다고 하였다. 본 연구결과와 다소 차이가 있는 것은 연어의 품종, 크기, 나이 등의 상이함에서 발생하는 것으로 판단된다. 옥돔의 경우에

Table 8. The estimated weekly intake of mercury and methylmercury from some fish compared with the JECFA provisional tolerable weekly intake, expressed on basis as 64.1g intake per day

Species	Total Hg		MeHg	
	Mean content (mg/kg)	Estimated weekly intake (μg/kg)	Mean content (mg/kg)	Estimated weekly intake (μg/kg)
Tuna-fish	0.270	0.0036 (0.072)*	0.168	0.0022 (0.140)
Canned tuna	0.089	0.0028 (0.056)	0.042	0.0013 (0.083)
Shark	0.391	0.00	0.201	0.00
Salmon	0.026	0.000087 (0.002)	0.015	0.00005 (0.003)
Swordfish	0.658	0.0011 (0.022)	0.35 7	0.00059 (0.037)
Total	0.287	0.0076 (0.152)	0.157	0.0041 (0.256)

*The percentage of the PTWI established by JECFA (total mercury = 5 μg/kg bw; methylmercury = 1.6 μg/kg bw).

는 어체의 크기가 200 g에서 500 g 정도로 작은 크기였기 때문에 이에 비례하여 수은의 함량도 낮게 측정된 것으로 사료된다. 시중에 유통되는 참치 통조림을 수거하여 수은함량을 측정한 결과, 총수은의 함량은 0.031-0.214 mg/kg(평균 0.093 mg/kg)이었고 메틸수은 함량은 0.016-0.093 mg/kg(평균 0.043 mg/kg)으로 조사되었다. 국내에 유통되는 참치 통조림의 원육은 대부분 가다랑어를 원료로 하여 제조하고 있으며 최근 황다랑어를 사용한 고급 참치 통조림의 출시 경향이 나타나고 있다. Dabeka 등이 조사한 결과(23) 가다랑어를 원육으로 하여 만든 통조림의 총수은 함량은 최저 0.036, 최고 0.174 mg/kg이었고, 황다랑어로 만든 통조림의 총수은 함량은 0.200-0.587 mg/kg이었다고 보고되고 있어 본 연구결과와 유사한 경향을 보였다. 참치 통조림의 수은 함량은 본 연구 사업 조사대상 어류 중 가다랑어와 연어를 제외하고 가장 낮게 나타났다. 이는 참치 통조림의 우리나라 1일 1인 섭취량이 1.9 g으로 조사 대상 어류들보다 2배가량 높고 특히 연령층이 낮을수록 섭취량이 높다는 점에서 매우 긍정적으로 판단되며, 따라서 성장기 어린이의 참치 통조림에 의한 수은 노출은 매우 미미한 수준인 것으로 사료된다.

외국 모니터링 결과 비교 및 어류 중 수은함량 안전성 평가

본 연구결과와 미국, 일본 등 제외국에서 측정한 다랑어류, 황새치, 상어, 청새치, 연어 그리고 참치 통조림 중의 총수은과 메틸수은 함량에 대한 연구결과를 비교하여 Table 6과 Table 7에 나타내었다. 그 결과, 본 연구에서 조사된 어류 중의 수은 함량은 일본, 영국, 미국에서 분석한 어류 중의 수은함량보다 다소 낮은 경향을 보여 국내에서 유통되는 육식성 대형 어류 중의 수은 함량은 안전한 수준인 것으로 판단되며, 따라서 어류를 통해 섭취되는 수은 함량은 외국에 비해 낮은 수준인 것으로 사료된다. 특히, 어류 중 메틸수은 함량 비율에 대하여 우리나라와 식습관이 비슷한 일본과 비교한 결과는 Table 8과 같다.

본 연구 결과 및 일본의 연구 결과 중의 총수은에 대한 메틸수은 함량 비율을 비교한 바, 다랑어류의 경우 각각 58.1% 및 71.2%, 황새치는 53.3% 및 71.1%, 상어류는 50.9% 및 64.9%로 나타나 본 연구결과가 일본의 연구결과보다 다소 낮게 나타났으나 녹새치는 28.2% 및 25.9%, 청새치는 57.9% 및 60.5%로 나타나 본 연구와 일본의 연구결과가 매우 유사한 경향을 나타내었다.

조사된 어류 중의 수은함량의 안전성을 평가하기 위하여 '02 국민건강·영양조사 결과 보고서(20)를 근거로 하여 가다랑어, 참치 통조림, 상어, 연어, 황새치에 대한 전국적인 섭취량을 조사한 다음 어류 중 수은의 주간섭취량(Estimated weekly intake)을 산출하였다. 본 연구에서 산출된 어류 중 수은의 주간섭취량과 JECFA에서 설정한 PTWI와 비교, 검토하여 Table 9에 나타내었다. JECFA에서는 총수은 및 메틸수은의 PTWI를 5 μg/kg bw 및 1.6 μg/kg bw로 설정하고 있으며 본 연구에서 조사된 어종의 주간섭취량과 비교하였을 때 총수은 및 메틸수은의 경우, 가다랑어가 JECFA에서 설정한 PTWI에 대하여 0.043% 및 0.064%, 참치통조림이 0.412% 및 0.596%, 황새치가 0.154% 및 0.260%, 그리고 연어가 0.012%, 0.022%로 나타났다. 상어의 경우 연령별 특정집단에서는 0.1 g의 섭취량이 있었으나 전국적인 평균으로는 섭취량이 없는 것으로 나타나 주간섭취량은 산출되지 않았다. 참치의 소비량이 높은 일본에서 참치중의 수은에 대한 주간섭취량을 조사한 바에 따르면(29) 20세 이상 남성의 총수은 및 메틸수은 주간섭취량은 각각 0.811 μg/kg bw, 0.619 μg/kg bw(체중 50 kg으로서)으로 우리나라의 경우보다 높은 경향을 보였으나, 모든 연령별 수은 주간섭취량 중 JECFA에서 설정한 잠정주간섭취량을 초과하는 것은 없었다. 본연구 결과 우리나라 국민의 어류 섭취에 따른 수은의 섭취는 안전한 수준인 것으로 판단되나, 어류 중 중금속 섭취량에 대한 전체적인 안전성 평가를 위해서는 본 연구에서 조사한 어류 이외에 우리나라 국민이 많이 섭취하는 어류에 대한 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

요 약

어류 중에서 메틸수은의 함량을 측정하기 위한 분석법을 확립하였고, 일반적으로 수은 함량이 높은 것으로 알려진 다랑어류, 새치류, 상어류, 옥돔, 연어 및 시판 참치 통조림 등 175건의 총수은 및 메틸수은 함량을 측정한 결과는 다음과 같다. 확립한 분석법의 회수율은 98-106%(평균 103%)이었으며 검출한계는 0.005 mg/kg이었다. GC-ECD를 이용한 메틸수은 분석 컬럼은 DB-5ms 컬럼보다 Ulbon HR-Thermon-Hg 컬럼이 피크의 분리가 양호하였으며 검량선은 양호한 직선성을 나타내었다. 다랑어류 중 참다랑어, 눈다랑어, 황다랑어, 날개다랑어, 가다랑어의 총수은 및 메틸수은 함량은 각각 평균 0.829 mg/kg 및 0.527 mg/kg, 0.248 mg/kg 및 0.174 mg/kg, 0.108 mg/kg 및 0.058 mg/kg, 0.377 mg/kg 및 0.218 mg/kg, 0.023 mg/kg 및 0.011 mg/kg으로 조사되었다. 새치류 중 청새치, 황새치, 녹새치, 돛새치의 총수은 및 메틸수은 함량은 각각 평균 0.194 mg/kg 및 0.099 mg/kg, 0.658 mg/kg 및 0.357 mg/kg, 0.331 mg/kg 및 0.097 mg/kg, 0.108 mg/kg 및 0.041 mg/kg으로 황새치, 녹새치, 청새치, 돛새치의 순으로 수은함량이 나타났다. 상어류 중 청

상아리, 흑기흉상어, 홍살귀상어의 총수은 및 메틸수은 함량은 각각 평균 0.549 mg/kg 및 0.275 mg/kg, 0.125 mg/kg 및 0.061 mg/kg, 0.498 mg/kg 및 0.267 mg/kg으로 나타났다. 연어의 총수은 함량은 평균 0.026 mg/kg이었으며 메틸수은 함량은 평균 0.015 mg/kg으로 낮은 수준을 보였다. 옥돔의 총수은 함량은 평균 0.133 mg/kg, 메틸수은 함량은 0.056 mg/kg으로 나타났다. 참치 통조림의 경우에는 총수은 함량이 0.093 mg/kg, 메틸수은 함량이 0.043 mg/kg으로 나타났다. 조사된 어류 중 우리나라의 수은 기준 및 Codex 규격을 초과한 시료는 없었으며, 다랑어류, 참치 통조림, 연어, 황새치를 통한 수은의 주간섭취량도 JECFA에서 설정한 총수은 및 메틸수은의 PTWI에 대하여 각각 0.5% 이하 및 0.6% 이하로 나타나 조사된 어류를 통한 우리나라 국민들의 수은 섭취는 현재까지는 안전한 수준인 것으로 판단된다.

문 헌

1. Craig P, George E, Jenkins R. Organometallic compounds in the environment. John Wiley&Sons Ltd., pp. 32-38 (2003)
2. Silbergeld E, Devine P. Mercury-are we studying the right endpoints and mechanisms. Fuel Proc. Technol. 65-66: 35-42 (2000)
3. Myers G, Davidson P, Cox C, Shamlaye C, Palumbo D, Cernichiari E, Sloane-Reeves J, Wilding G, Kost J, Huang L, Clarkson T. Prenatal methylmercury exposure from ocean fish consumption in the Seychelles child development study. Lancet 36: 1686-1692 (2003)
4. Harada M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution, Crit. Rev. Toxicol. 25: 1-24 (1995)
5. Food and Drug Administration. Fish, shellfish, crustaceans and other aquatic animals-fresh, frozen or processed-methyl mercury (CPG 7108.07). Available from: http://www.fda.gov/ora/compliance_ref/cpg/cpgfod/cpg540-600.html. Accessed Mar. 7, 2004.
6. Japanese Society of Food Sanitation. Standard Method of Analysis in Food safety Regulation. pp. 2270-2271 (2003)
7. Commission Regulation(EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuff. Official Journal of the European Communities. Available from: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_037/l_03720020207en00040006.pdf. Accessed Feb. 2, 2004.
8. CAC (Codex Alimentarius Commission). Guideline Levels for Methylmercury in Fish. CAC/GL 7-1991 FAO Rome, Italy (1991)
9. Food code. Korea Food Industry Association. Namhyung-Munhwa, Seoul, Korea. pp. 47 (2004)
10. Cai Y, Monsalud S, Furton K, Jaffe R, Jones R. Determination of methylmercury in fish and aqueous samples using solid-phase microextraction followed by gas chromatography atomic fluorescence spectrometry. Appl. Organometallic Chem. 12: 565-569 (1998)
11. Puk R, Weber J. Determination of mercury(II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic absorption spectrometric detection. Anal. Chimi. Acta 292: 175-183 (1994)
12. Carro-Diaz A, Lorenzo-Ferreia L, Cela-Torrijos C. Speciation of organomercurials in biological and environmental samples by gas chromatography with microwave-induced plasma atomic emission detection. J. Chromatogra. 683: 245-252 (1994)
13. Horvat M, Bloom N, Liang L. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compounds in low level environmental samples. Part I. Sediments. Anal. Chimi. Acta 281: 135-152 (1993)
14. Fillippelli M, Baldi F, Brinckman F, Olson G. Methylmercury determination as volatile methylmercury hydride by purge and trap gas chromatography in line with fourier transform infrared spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 26: 1457-1460 (1992)
15. Uthe J, Solomon J, Grift B. Rapid semimicro method for the determination of methylmercury in fish tissue. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 55: 583-589 (1972)
16. Hight S, Corcoran M. Rapid determination of methylmercury in fish and shellfish: method development. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 70: 24-30 (1987)
17. Haracuchi K, Endo T, Sakata M, Masuda Y, Simmonds M. Contamination survey of heavy metals and organochlorine compounds in cetacean products purchased in Japan. J. Food Hyg. Soc. Jpn. 41: 287-296 (2000)
18. Storelli M, Ceci E, Storelli A, Marcotrigiano G. Polychlorinated biphenyl, heavy metal and methylmercury residues in hammerhead sharks: contaminant status and assessment. Marine Poll. Bull. 46: 1035-1048 (2003)
19. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1995)
20. Ministry of Health and Welfare. Report on 2002 National Health and Nutrition Survey I. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2003)
21. Storelli M, Stuffler R, Marcotrigiano G. Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean sea. Food Addit. Contam. 19: 715-720 (2002)
22. The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan. The Report of survey for mercury in fishes. Available from: http://www.maff.go.jp/fisheat/press040817.htm. Accessed Mar. 8, 2004.
23. Dabeka R, McKenzie A, Forsyth D, Conacher H. Survey of total mercury in some edible fish and shellfish species collected in Canada in 2002. Food Addit. Contam. 21: 434-440 (2004)
24. Food and Drug Administration. Mercury in Fish : FDA Monitoring Program (1990-2003). Available from: http://www.cfsan.fda.gov/~frf/seamehg2.html. Accessed Mar. 8, 2004.
25. The Food Standards Agency (UK). Mercury in imported fish and shellfish, UK farmed fish and their products. Available from: http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis40_2003.pdf. Accessed Mar. 14, 2004.
26. Knowles T, Farrington D, Kestin S. Mercury in UK imported fish and shellfish and UK-farmed fish and their products. Food Addit. Contam. 20: 813-818 (2003)
27. The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan. The Report of survey for mercury in fishes. Available from: http://www.maff.go.jp/fisheat/press040817.htm. Accessed Mar. 27, 2004 (2003)
28. Food and Drug Administration. Mercury levels in seafood species. Available from: http://vm.cfsan.fda.gov/~frf/sea-mehg.html. Accessed Mar. 22, 2004.
29. The Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan. Estimation of daily intake of mercury and methylmercury from tuna. Available from: http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/06/s0603-4d.html. Accessed Mar. 4, 2003.

(2005년 4월 15일 접수; 2005년 8월 29일 채택)