

러시아 블라디보스토크산 패류 및 갑각류의 중금속 함량 및 위해도 평가

이수광 · 강은혜 · 김아현 · 최소희 · 홍도희 · Ekaterina P. Karaulova¹ · Mikhail V. Simokon¹ · 최우석² · 조미라 · 손광태 · 윤민철 · 유홍식*

국립수산과학원 식품위생가공과, ¹러시아 틴노센터, ²국립수산과학원 남해수산연구소

Concentrations and Risk Assessment of Heavy Metal in Shellfish and Crustacean Collected from Vladivostok Area in Russia

Su Gwang Lee, Eun Hye Kang, Ah Hyun Kim, So Hee Choi, Do Hee Hong, Ekaterina P. Karaulova¹, Mikhail V. Simokon¹, Woo Seok Choi², Mi Ra Jo, Kwang Tae Son, Minchul Yoon and Hongsik Yu*

Food Safety and Processing Research Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea

¹Pacific Scientific Research Fishery Center (TINRO-Center), Vladivostok 690091, Russian Federation

²South Sea Fisheries Research Institute, National Institute of Fisheries Science, Yeosu 59780, Korea

Exposure to heavy metals through the consumption of contaminated seafood poses a health risk to humans. In Korea, seafood imports are increasing with consumption, with the largest increase in imported seafood coming from Russia. Peter the Great Bay and the Razdolnaya River are both major fisheries and protected areas under the Northwest Pacific Action Plan located near Vladivostok, Russia. This study analyzed heavy metal [cadmium (Cd), lead (Pb), total mercury (tHg), and total (tAs), and inorganic (iAs) arsenic] concentrations in shellfish and crustaceans collected from these areas. Except for iAs, the major toxic heavy metal concentrations of the samples met the national standards (Cd, 0.024-0.982 and 0.003-0.379 mg/kg; Pb, 0.021-1.533 and 0.002 mg/kg; tHg, 0.006-0.015 and 0.036-0.097 mg/kg). The tAs concentrations of three samples exceeded the Russian standard (5 mg/kg, wet weight), whereas the iAs concentrations were extremely low (ND-0.033 mg/kg). Compared with the provisional tolerable weekly intake (PTWI) of the Ministry of Food and Drug Safety and Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, the percentages of PTWI of Cd, Pb, and tHg were 0.239%, 0.001-0.049%, and 0.013-0.302%, respectively. These findings reveal that there is no potential health risk by heavy metals through the consumption of Russian seafood obtained in the surveyed areas.

Key words: Shellfish, Crustacean, Heavy metal, Russian seafood, Health risk

서론

해양에는 산업, 농업 및 원자력 폐기물 등의 다양한 유형의 유해물질들이 다량 유입되고 있으며(Bhattacharyya et al., 2013), 이러한 유해물질들은 활용하는 기술개발과 사용량의 증가로 인하여 지난 50년 동안 오염의 정도가 급증하였다(Reddy et al., 2007). 유입된 유해물질들은 수중 생태계의 이화학적 및 생물학적 요인에 악영향을 끼친다(Zhang et al., 2010). 유해물질 중 중금속은 상대적으로 낮은 농도에서 극히 소량으로도 독성을 지닌다(Firat et al., 2008). 또한 중금속은 수중환경에서 장기간

잔류하기 때문에 지속적인 유해 요인으로 작용할 수 있으며 수중생물은 서식환경, 섭식방법 등의 특성으로 인해 중금속의 축적 우려가 높다(Huang et al., 2007; Cheung and Wang, 2008). 특히 무척추 동물은 진화론적 차이로 인해 어류보다 패류 및 갑각류의 경우가 상대적으로 많은 중금속을 축적하는 경향이 있다(Batvari et al., 2013). 현재 국내외 많은 국가들은 유해한 중금속에 대한 노출을 낮추기 위해 패류와 갑각류에 대하여 기준규격을 설정하고 있다. 국내에서는 식품의약품안전처에서 패류의 경우 납 2.0 mg/kg, 카드뮴 2.0 mg/kg 및 총수은 0.5 mg/kg 이하로, 갑각류의 경우 납 0.5 mg/kg (단, 내장을 포함한 꽃

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 720. 2635 Fax: +82. 51. 720. 2619

E-mail address: yhspknu@korea.kr



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2019.0452>

Korean J Fish Aquat Sci 52(5), 452-460, October 2019

Received 8 April 2019; Revised 29 April 2019; Accepted 22 October 2019

저자 직위: 이수광(연구원), 강은혜(연구원), 김아현(연구원), 최소희(연구원), 홍도희(연구원), Ekaterina P. Karaulova(연구원), Mikhail V. Simokon(연구원), 최우석(연구사), 조미라(연구관), 손광태(연구관), 유홍식(연구관)

계류는 2.0 mg/kg 이하) 및 카드뮴 1.0 mg/kg 이하로 설정되어 있다(MFDS, 2018). 또한 국외의 중금속 기준규격 설정현황은 일본 후생성, EU 유럽식품안전청(European food safety authority, EFSA), 국제식품규격위원회(codex alimentarius commission, CAC), 러시아 관세동맹 등이 있다. 자세한 국외 기준규격 내용은 다음과 같다. 중국은 패류의 경우 납 1.5 mg/kg (이매패류에 한함), 카드뮴 2.0 mg/kg (내장제거), 메틸수는 0.5 mg/kg, 무기비소 0.5 mg/kg 및 크롬 2.0 mg/kg으로 설정되어 있고, 갑각류의 경우는 납 0.5 mg/kg, 카드뮴 0.5 mg/kg, 메틸수는 0.5 mg/kg, 무기비소 0.5 mg/kg 및 크롬 2.0 mg/kg에 대하여 설정되어 있다(MAPRC, 2015). 베트남은 패류의 경우 납 1.5 mg/kg, 카드뮴 2.0 mg/kg 및 총수은 0.5 mg/kg이 설정되어 있고, 갑각류의 경우는 납 0.5 mg/kg, 무기비소 2.0 mg/kg, 총수은 0.5 mg/kg 및 카드뮴 0.5 mg/kg에 대하여 설정되어 있다(FSI, 2007). EU는 패류의 경우 납 1.5 mg/kg, 카드뮴 1.0 mg/kg, 갑각류의 경우는 납 1.5 mg/kg, 카드뮴 1.0 mg/kg 및 총수은 0.5 mg/kg에 대하여 설정되어 있다(EUR-Lex, 2015). 일본은 패류에 대하여 총수은 0.4 mg/kg 및 메틸수는 0.3 mg/kg에 대하여 관리되고 있으며, 갑각류에 대한 기준규격은 없으며(MHLW, 2018), CODEX는 패류 및 갑각류 모두 기준규격이 설정되어 있지 않다(CAC, 2017). 또한 러시아는 패류와 갑각류의 기준은 납 10.0 mg/kg, 카드뮴 2.0 mg/kg, 총수은 0.2 mg/kg, 총비소 5 mg/kg으로 설정되어 있다(ADCUC, 2010).

이와 같이, 수산물 섭취에 의한 비의도적인 중금속 노출을 관리하기 위해 수산물에 대한 중금속 오염도 모니터링 및 위해 평가 연구는 전세계적으로 활발한 실정이다. 하지만 러시아는 2017년 기준 수산물 수입량이 310, 443톤으로 중국 다음으로 높은 국가임에도 불구하고(MOF, 2017), 러시아 수산물에 대한 위해물질 오염평가 및 위해 평가연구는 부족한 실정이다. 특히 본 연구의 러시아 블라디보스토크 해역인 포트르대제만(Peter the Great bay)에서의 연구는 주로 퇴적물에 대한 연구(Hines et al., 1984; Vashchenko 2000; Shulkin et al., 2002; Belan, 2003)가 대부분이고, 수산물에 대한 연구(Shulkin and Chernova, 1994; Shulkin and Kavun, 1995; Tkalin et al., 1998)는 있었으나, 최근 수산물에 대하여 중금속 분석에 대한 연구는 미미한 실정이었다. 러시아의 주요 수산물 생산지(FAO, 2018)이며, 북서태평양 보전 실천계획(northwest pacific action plan, NOW-PAP)에 속하여 지정학적으로 육상에서 해양으로 유해 중금속이 유입될 가능성이 높은 블라디보스토크(Vladivostok) 인근 포트르대제만(Peter the Great bay)과 포트르대제만에 유입되는 강인 라즈돌나야강(Razdolnaya river)에서 패류 7종 및 갑각류 3종을 채취하여 본 연구에서는 중금속 분석 및 위험도 평가를 실시하였다. 이에 대한 분석결과는 러시아 수산물에 대한 타 연구 결과값(Shulkin and Kavun, 1995; Tkalin et al., 1998; Kim and Yoon, 2011) 및 국내 수산물과 안전성 비교를 위하여 국내 수산물에 대한 타 연구 결과값(Kim and Yoon, 2011; Choi

et al., 2017a; Choi et al., 2017b)과 함께 나타냈으며, 동시에 국내의 기준규격과 비교 분석하였다. 이를 통하여 본 연구에서 분석한 결과가 국내 뿐만 아니라 수출 및 유통되었을 때 안전성에 대한 근거 및 RAS (2011)에서 분석한 자료와 함께 북서태평양 보전 실천계획에 기초자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

중금속 함량 분석을 위하여 사용된 시료는 패류 7종[재첩(*Corbicula japonica*) 20건, 백합(*Mercenaria stimpsoni*, *Dosinia japonica*) 10건, 피조개(*Anadara broughtonii*) 3건, 가리비(*Patinopecten yessoensis*) 2건, 북방대합(*Spisula sachalinensis*) 5건, 개량조개(*Mactra chinensis*) 9건] 및 갑각류 2종(킹크랩의 경우 다리와 몸을 분리하여 분석)[킹크랩(*Paralithodes camtschaticus*) 3건, 새우(*Sclerocrangon salebrosa*, *Pandalus latirostris*) 20건]으로 2017년 9월 러시아 태평양해양수산연구소(TINRO-centre; pacific scientific research fisheries centre)에서 채취 및 제공되었다. 시료는 러시아 동부지역 프리모르스키(Primorsky) 지구 중 블라디보스토크 근처 해역, 재첩의 경우 블라디보스토크 인근 라즈돌나야 강에서 채취하여 사용하였다(Table 1, Fig. 1). 재첩을 제외한 각 시료들은 해부용 칼 및 가위를 이용하여 가식부(갑각류의 경우 내장 제거)를 균질기(Plytron, PT-MR 3100D, Kinematica, Switzerland)를 이용하여 균질화하였다. 시료준비에 사용된 물은 비저항이 18.2 메가옴(Mega Ohm) 이상의 탈이온수를 사용하였으며, 기구 및 용기는 1% (v/v) 질산(HNO₃, suprapur 65%, Merck, Germany)로 세척하여 사용하였다.

중금속 분석

패류 및 갑각류의 중금속 분석을 위한 시료는 동결건조기(Freeze dryer, EYELA, FDU-2110, Tokyo, Japan)를 이용하여 3일간 동결건조를 한 후 분쇄해서 사용하였으며, 중금속 분석의 정확성 확인을 위해 CRM (certified reference materials)으로 DORM-4 (fish protein; NRC-CNRC, Ottawa, Ontario, Canada) 및 SRM (standard reference materials) 1566b (oyster tissue; National Institute of Standard Technology, Gaithersburg, Maryland, USA)를 사용하였으며, 회수율은 이들 표준물질을 이용하여 각 중금속 분석법과 동일하게 7회 반복하여 분석한 후 인증값과 비교하여 산출하였다. 중금속 분석에 사용된 모든 초차는 10% (v/v) 질산을 처리하여 중금속 교차오염을 방지하였으며, 분석용 물은 비저항이 18.2 메가옴(Mega Ohm) 이상의 탈이온수를 사용하였다.

중금속 8종(카드뮴, 납, 은, 크롬, 구리, 니켈, 아연, 총비소)의 분석은 동결건조 시료 0.5 g과 65% 질산 5 mL를 10 mL 유리제 테스트튜브(Pyrex, USA)에 넣고 마이크로웨이브(Ultra-



Fig. 1. Sampling locations for shellfish and crustacean in Russia.

WAVE, MILESTONE Helping Chemists, Italy) 시료분해 장치에서 37분간 분해시켰다. 기기조건은 초기 12분간 120°C에서 120 bar로 12분, 이후에 230°C, 150 bar로 15분, 마지막으로 230°C, 150 bar로 10분간 단계적으로 설정하였다. 분해된 시료는 2% (v/v) 질산으로 50 mL로 정용하였으며, 정용된 시료는 membrane filter (PVDF, 0.45 µm)를 이용하여 불순물을 제거한 후, 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin Elmer, Waltham, USA)로 각 시료 당 3회 반복 분석하였다. 정량 곡선에 사용된 표준용액은 multi-element calibration standards (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)를 희석하여 사용하였다.

총수은의 분석은 동결건조 시료 약 0.1 g을 가열기화 금 amalgamation(combustion gold amalgamation method)을 이용하

여 자동수은분석기(Automatic Mercury analyzer, DMA-80, Milestone, S&T, Italy)로 각 시료 당 3회 반복 분석하였다. 총수은 분석을 위한 기기조건은 건조를 650°C에서 90초, 분해는 650°C에서 180초, 그리고 amalgamation(amalgamation)은 850°C에서 12초로 설정하였다. 기기분석 결과는 Easy-DOC3 프로그램 (Easy-DOC3 for DMA, Ver. 3.30, Milestone, USA)을 사용하여 산출하였다.

비소 화학종 분석은 Hirata et al. (2006)의 방법을 일부 변형하여 동결건조 시료 약 1 g을 50 mL 원심분리관에 칭량하여 1% 질산과 메탄올을 1:1 (v:v)로 섞은 용액 20 mL를 넣고 시료와 용액이 혼합될 수 있도록 교반 후 1시간동안 초음파처리를 실시한다. 이를 원심분리(3,000 g, 10분)하여 상층액을 다른 원심

Table 1. Scientific names, state and collecting site of shellfish and crustacean used as samples in this experiment

Species	Scientific name	N	Weight (g)	Length (cm)	Collecting site
Shellfish	<i>Corbicula japonica</i>	20	13.5±1.4	3.4±0.2	Razdonaya river
	<i>Mercenaria stimpsoni</i>	4	126.9±14.7	7.7±0.1	Peter the Great Bay
	<i>Dosinia japonica</i>	6	44.0±15.7	5.7±0.6	Peter the Great Bay
	<i>Anadara broughtoni</i>	3	185.5±29.6	10.0±1.2	Peter the Great Bay
	<i>Patinopecten yessoensis</i>	2	146.7±0.8	11.2±1.0	Peter the Great Bay
	<i>Spisula sachalinensis</i>	5	116.2±22.3	8.5±0.5	Peter the Great Bay
	<i>Mactra chinensis</i>	9	29.9±9.7	6.2±0.5	Peter the Great Bay
Crustacean	<i>Paralithodes camtschaticus</i> (part of legs)	2	81.7±32.5	-	Peter the Great Bay
	<i>Paralithodes camtschaticus</i> (whole claws)	1	156.9	-	Peter the Great Bay
	<i>Sclerocrangon salebrosa</i>	10	19.7±6.4	-	Peter the Great Bay
	<i>Pandalus latirostris</i>	10	16.1±2.4	-	Peter the Great Bay

분리판으로 옮긴다. 추출과정을 한번 더 반복 후 상층액을 합쳐 membrane filter (PVDF, 0.45 μm)를 이용하여 여과하고, 0.2% 질산 25 mL를 이용하여 최종 희석하여 이를 분석시료로 사용하였다. CAPCELL PAK C₁₈ MG (4.6 mm \times 250 mm \times 5 μm , Shiseido CO., Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 비소 화학종을 분리하고, 액체크로마토그래피가 부착된 유도결합플라즈마 질량분석기(LC-ICP-MS)를 이용하여 개별 농도를 정량하였다. 비소 화학종 중 무기비소 As (V)에 대한 회수율은 CRM 7405a (Hijiki powder; National institute of advanced industrial science and technology, Japan)를 사용하여 산출하였다.

위해도 평가

패류 및 갑각류의 중금속(총수은, 카드뮴 및 납)에 대한 위험도 평가는 주간추정섭취량(estimated weekly intake)을 산정한 후, 이를 중금속의 잠정주간섭취허용량(provisional tolerable weekly intake, PTWI)과 비교하여 위험도(%)를 평가하였다. 수산물 섭취에 따른 중금속에 대한 주간추정섭취량은 아래 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{Estimated Weekly Intake} = \frac{\text{mean content of heavy metal} \times \text{daily food intake} \times 7 \text{ days}}{55 \text{ kg (mean body weight of people)}}$$

이 때, 우리나라 국민의 패류 및 갑각류 1일 섭취량은 한국보건산업진흥원(KHIDI, 2016) 식품별 섭취량의 자료를 참조하였으며, 해당 식품군에 포함되는 식품 항목 섭취량들의 평균 값을 사용하였으며, 패류의 경우 0.37 g/day 및 갑각류의 경우 1.31 g/day로 설정하였다. 우리나라 국민의 평균 체중은 2008년 국민영양통계 국민영양조사 제4기 2차년도 영양조사부분(KHIDI, 2012)에 제시된 55 kg으로 하였다. 잠정주간섭취허용량 위험도(%)는 산출한 주간추정섭취량에 대하여 식품공전(MFDS, 2016a) 및 FAO (food and agriculture organization of the united nations)/WHO (world health organization) (JECFA, 2017)에서 설정한 중금속 잠정주간섭취허용량과 비교하였다.

통계처리

패류 및 갑각류 시료의 중금속 분석결과는 통계적 유의성을 $P < 0.05$ 수준에서 다중범위검정(Duncan's multiple test)에 의한 검정을 하였으며, 통계처리는 R 통계 프로그램(version 3.5.2)을 이용하여 ANOVA 분석법으로 하였다.

결과 및 고찰

회수율

회수율은 패류 및 갑각류 중금속 분석 결과에 대한 정확성 확인을 위하여 2개의 표준물질(DORM-4, 1566b)을 이용하여 평가하였다. 총수은의 회수율은 각각 91.9 및 84.8%로 나타났

으며, 납, 카드뮴, 비소, 니켈, 은 및 아연의 회수율은 1566b를 사용하였으며 각각 72.4%, 72.9%, 85.4%, 75.2%, 68.6% 및 86.1%로 나타났으며, 크롬 및 구리는 DORM-4를 사용하였으며 각각 91.9% 및 102.6%로 나타났다. 비소 화학종 중 무기비소 As (V)에 대한 회수율은 해조류 톱으로 만든 인증표준물질인 7405a를 사용하였으며 그 결과 89.8%로 나타났다. 은을 제외한 나머지 중금속에 대한 회수율은 AOAC International (2016)에서 제시한 회수율 범위(70-125%)에 부합하는 것으로 나타났으며, 본 연구에서 분석한 패류 및 갑각류에 대한 분석 결과는 신뢰성을 가질 것으로 판단된다.

러시아산 패류 및 갑각류의 중금속 함량

러시아산 패류 및 갑각류의 중금속 함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 이 때 선행연구의 결과값 중 건중량으로 표기된 것은 Table 2의 결과값(습중량)에서 건중량으로 환산하여(데이터 미제시) 비교하였으며, 그 외에는 습중량으로 비교하였다. 또한 갑각류의 비교 분석은 선행연구의 가식부에 한하여 비교하였다.

Shulkin and Kavun (1995)에 따르면 러시아산 패류의 카드뮴 함량은 약 5-10 mg/kg (건중량), Tkalin et al. (1998)은 2.9-7.2 mg/kg (건중량) 및 국내산의 경우 Choi et al. (2017b)의 연구에서 0.435-0.890 mg/kg으로 보고하였다. 본 연구의 패류의 카드뮴 함량은 0.294 ± 0.363 mg/kg (1.807 ± 1.979 mg/kg, 건중량)으로 선행연구의 러시아산 및 국내산 패류보다 낮게 나타났다. 갑각류의 카드뮴 함량은 0.110 ± 0.179 mg/kg이었으며, 선행 연구된 갑각류의 카드뮴 함량은 Kim and Yoon (2011)이 발표한 러시아산의 경우 0.014-0.205 mg/kg, 국내산의 경우 0.005-0.230 mg/kg로 보고한 바 있고, MAFRA (2012)에서 0.063-0.762 mg/kg으로 보고되었다. 본 연구에서의 갑각류의 카드뮴 함량은 선행 연구된 러시아산 및 국내산 갑각류의 카드뮴 함량 범위 내에 있었으나, IHE (2013)의 국내산 갑각류의 카드뮴 함량인 불검출-0.018 mg/kg보다 높게 나타났다. 패류 및 갑각류의 카드뮴 함량은 국내외 기준규격과 비교한 결과 모두 적합하였다.

패류의 납 함량은 0.259 ± 0.562 mg/kg (1.610 ± 3.444 mg/kg, dry weight)이었다. 선행 연구된 패류의 납 함량은 러시아산의 경우 Shulkin and Kavun (1995)에 의해 약 2-3.8 mg/kg (dry weight), Tkalin et al. (1998)이 $< 1.2-60$ mg/kg (dry weight)으로 보고되었으며, 이는 선행 연구된 러시아산 패류의 납 함량보다 낮거나 범위 내에 있었으나, 국내산 패류의 경우 Choi et al. (2017b)이 0.025-0.086 mg/kg으로 본 연구에서의 패류의 납 함량이 높게 나타났다. 갑각류의 납 함량은 0.002 ± 0.000 mg/kg이었다. 갑각류의 납 함량은 국내산의 경우 MAFRA (2012)에서 0.005-2.52 mg/kg, IHE (2013)에서 불검출-0.008 mg/kg으로 보고되었으며, 본 연구에서의 갑각류의 납 함량이 선행 연구된 국내산 갑각류의 납 함량보다 낮거나 범위 내에 있었다. 패

류 및 갑각류의 납 함량은 국내의 기준규격과 비교한 결과 패류의 *D. japonica* (1.533 ± 0.059 mg/kg)를 제외하고 모두 적합하였고, 이는 베트남 및 EU의 기준(1.5 mg/kg)에 한하여 부적합하였다.

패류의 총수은 함량은 0.011 ± 0.003 mg/kg으로, 선행 연구된 국내산 패류 결과값인 Choi et al. (2017a)의 0.019 ± 0.000 mg/kg, Choi et al. (2017b)의 $0.031-0.160$ mg/kg보다 낮게 나타났다. 갑각류의 총수은 함량은 0.067 ± 0.035 mg/kg으로, 선행 연구된 국내산 갑각류 결과값인 Choi et al. (2017a)의 $0.031-0.160$ mg/kg, MAFRA (2012)의 $0.0141-0.194$ mg/kg의 범위 내에 있었다. 또한, 패류 및 갑각류의 총수은 함량은 국내의 기준규격과 비교한 결과 모두 적합하였다.

크롬 함량은 패류의 경우 0.242 ± 0.152 mg/kg이었고, 갑각류의 경우 0.051 ± 0.030 mg/kg이었다. Kim and Yoon (2011)에 의해 선행 연구된 갑각류의 결과값은 러시아산의 경우 $0.081-0.149$ mg/kg, 국내산의 경우 $0.150-0.627$ mg/kg로 나타났으며, MAFRA (2012)에서 불검출- 0.495 mg/kg으로 보고하였으며, 본 연구 결과와 비교하였을 때 낮거나 범위 내에 있었다. 또한, 패류 및 갑각류의 크롬 함량은 국내의 기준규격과 비교한 결과 역시 모두 적합하였다.

니켈 함량은 패류의 경우 0.645 ± 0.529 mg/kg이었고, 갑각류의 경우 0.078 ± 0.046 mg/kg이었다. 선행 연구된 갑각류

의 결과값은 Kim and Yoon (2011)이 발표한 러시아산의 경우 $0.012-0.031$ mg/kg, 국내산의 경우 $0.021-0.124$ mg/kg으로 보고되었으며, MAFRA (2012)에서 불검출- 0.474 mg/kg으로 보고되었다. 본 연구결과와 비교하였을 때 높거나 범위 내에 있었으며 국내의 기준규격과 비교한 결과 모두 적합하였다.

총비소 함량은 전체 11개의 시료 중 패류에서 *M. stimpsoni* (5.239 ± 0.277 mg/kg) 1개의 시료, 갑각류에서 *S. slaebrose* 및 *P. latirostris* (5.375 ± 0.381 mg/kg 및 8.312 ± 0.118 mg/kg) 2개의 시료에서 러시아 기준규격(5 mg/kg, wet weight)에 한하여 초과하였으며, 나머지 시료는 기준규격 이하로 나타났다. 총비소는 화학적 형태로 유기비소 및 무기비소의 형태로 존재하고 있으며, 유기비소의 경우 인체에 미비한 영향을 끼치지만 (MFDS, 2011; MFDS, 2016b; Taylor et al., 2017) 무기비소의 경우 인체 내에 유입되어 각종 장기를 포함하여 피부, 골격계 등에 발암 및 질병을 유발하여 건강에 큰 영향을 끼친다(Buchet et al., 1996; Ryu et al., 2009; MFDS, 2016b; Yang et al., 2016). 따라서, 본 연구에서도 인체에 유해한 무기비소 분석을 위하여 비소 화학종 분석을 실시하였으며 그 결과는 Table 3과 같고, 그 함량은 총비소 함량에 비하여 유기비소가 대부분이고 무기비소는 없거나 매우 낮게 존재하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 선행연구의 결과와 비교하여도 일반적으로 수산물에는 대부분 유기비소 형태로 존재하고 있어 무기비소의 함량은 낮은 수준이었다

Table 2. The concentrations of nine heavy metals in Russian shellfish and crustacean (Mean±SD)

Sample		Heavy metals (mg/kg, fresh weight)								
Species	Scientific name	Cd	Pb	tHg	Cr	Ni	Ag	Cu	Zn	tAs
Shellfish	<i>C. japonica</i>	0.128 ± 0.009^{A1}	0.021 ± 0.002^A	0.015 ± 0.001^A	0.065 ± 0.004^A	0.114 ± 0.006^A	0.005 ± 0.004^A	1.551 ± 0.048^A	15.680 ± 1.065^A	1.240 ± 0.059
	<i>M. stimpsoni</i>	0.061 ± 0.005^B	0.043 ± 0.004^{AB}	0.008 ± 0.000^B	0.260 ± 0.012^A	1.611 ± 0.009^F	0.218 ± 0.016^{BC}	1.706 ± 0.012^{BC}	18.656 ± 0.244^D	5.239 ± 0.277
	<i>D. japonica</i>	0.164 ± 0.010^C	1.533 ± 0.059^C	0.013 ± 0.000^{CD}	0.116 ± 0.002^A	1.022 ± 0.037^E	0.362 ± 0.127^D	2.552 ± 0.007^E	15.449 ± 0.122^A	1.794 ± 0.030
	<i>A. broughtonii</i>	0.617 ± 0.020^D	0.062 ± 0.001^{AB}	0.012 ± 0.000^C	0.402 ± 0.017^B	0.217 ± 0.012^B	0.178 ± 0.014^B	1.676 ± 0.020^B	13.084 ± 0.318^C	1.752 ± 0.132
	<i>P. yessoensis</i>	0.982 ± 0.001^E	0.050 ± 0.004^{AB}	0.008 ± 0.000^B	0.142 ± 0.003^A	0.763 ± 0.000^D	0.010 ± 0.000^A	1.729 ± 0.003^{CD}	31.508 ± 1.548^E	0.990 ± 0.088
	<i>S. sachalinensis</i>	0.024 ± 0.001^F	0.039 ± 0.004^{AB}	0.006 ± 0.001^E	0.209 ± 0.014^A	0.375 ± 0.020^C	0.032 ± 0.000^A	1.725 ± 0.011^{CD}	8.003 ± 0.495^B	0.946 ± 0.074
	<i>M. chinensis</i>	0.084 ± 0.004^G	0.066 ± 0.005^B	0.014 ± 0.001^{AD}	0.342 ± 0.148^B	0.414 ± 0.059^C	0.275 ± 0.013^C	1.759 ± 0.037^D	12.551 ± 0.951^C	2.248 ± 0.183
Crustacean	<i>P. camtschaticus</i> (part of legs)	0.003 ± 0.000^a	0.002 ± 0.003^a	0.036 ± 0.001^a	0.036 ± 0.014^a	0.050 ± 0.019^a	0.005 ± 0.000^a	2.487 ± 0.057^a	36.360 ± 2.544^a	1.606 ± 0.001
	<i>P. camtschaticus</i> (whole claws)	0.022 ± 0.002^{ab}	0.002 ± 0.000^a	0.097 ± 0.003^b	0.096 ± 0.004^b	0.143 ± 0.003^b	0.008 ± 0.000^b	2.760 ± 0.132^b	52.914 ± 4.165^b	0.891 ± 0.064
	<i>S. salebrosa</i>	0.037 ± 0.000^b	0.002 ± 0.001^a	0.037 ± 0.000^a	0.039 ± 0.008^a	0.076 ± 0.007^c	0.088 ± 0.004^a	2.653 ± 0.078^b	10.740 ± 0.755^c	5.375 ± 0.381
	<i>P. latirostris</i>	0.378 ± 0.023^c	0.002 ± 0.004^a	0.097 ± 0.002^b	0.032 ± 0.013^a	0.042 ± 0.011^a	0.085 ± 0.009^b	2.798 ± 0.032^b	10.105 ± 0.299^c	8.312 ± 0.118

¹Different letters in vertical column indicate significant different ($P < 0.05$).

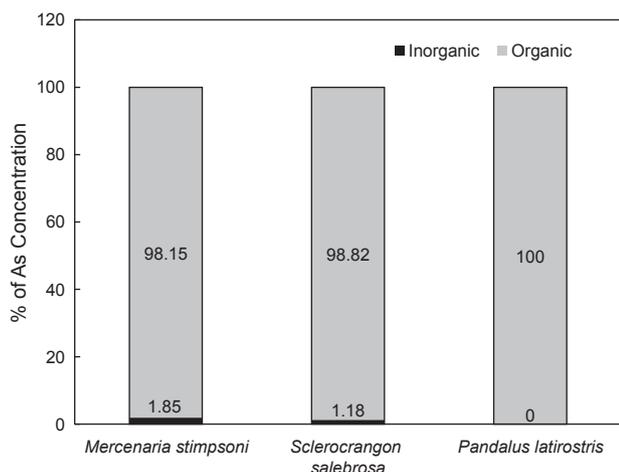


Fig. 2. The percentage of the inorganic and organic As concentration.

(Borak and Hosgood, 2007; NSW, 2010; Mania et al., 2015).

국내의 중금속 기준규격에 설정되어 있지 않은 패류 및 갑각류의 은, 구리, 아연의 평균 함량은 각각 0.161 ± 0.134 mg/kg 및 0.046 ± 0.046 mg/kg, 1.814 ± 0.332 mg/kg 및 2.675 ± 0.139 mg/kg, 16.428 ± 7.428 mg/kg 및 27.530 ± 20.879 mg/kg으로 나타났다. 국내의 기준규격에 부적합한 패류 및 갑각류가 발생하는 이유는 명확하지 않지만 수산물은 시료를 채취하는 시기에 따라 중금속 함량이 변화한다고 알려져 있으며(Gladyshev et al., 2009), 역시 같은 해역에서 채취한 시료라 할지라도 채취 지점별 중금속 함량 차이가 나타나는 것으로 알려져 있다(Sericano et al., 2001). 따라서 수산물에 대한 명확한 중금속 오염도를 확인하기 위해서는 생리, 생태 및 지정학적 요인이 고려된 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다.

위해도 평가

위해도 평가는 분석한 중금속 중 기준규격이 설정되어 있고, 인체에 가장 유해하다고 판단되는 카드뮴, 납 및 총수은에 대

하여 실시하였다. 인체노출안전기준은 카드뮴의 경우 식품공전 및 FAO/WHO에서 $5.8 \mu\text{g/kg bw/week}$ 를, 납의 경우 FAO/WHO에서만 $25 \mu\text{g/kg bw/week}$ 를, 총수은의 경우 식품공전 및 FAO/WHO에서 각각 $3.7 \mu\text{g/kg bw/week}$ 및 $4.0 \mu\text{g/kg bw/week}$ 로 관리되고 있다(MFDS, 2016a; JECFA, 2017). 따라서 본 연구에서는 중금속에 대한 위해도 평가를 위해 관리되고 있는 인체노출안전기준과 비교하였다(Fig. 2).

패류 및 갑각류에 대한 중금속 오염도 조사를 통해 카드뮴의 잠정주간섭취허용량은 각각 0.014 및 $0.018 \mu\text{g/kg bw/week}$ 수준으로 나타났으며, 이는 식품공전 PTWI대비 각각 0.239 및 0.316% 수준이었으며, FAO/WHO PTWI대비 각각 0.239 및 0.316%로 나타났다. 카드뮴은 FAO/WHO에서 잠정일간섭취허용량 자료를 제공하고 있으나, 본 연구에서는 다른 중금속들과의 비교의 편의성을 위하여 잠정주간섭취허용량으로 환산하여 사용하였다. 납의 잠정주간섭취허용량은 각각 0.012 및 $<0.001 \mu\text{g/kg bw/week}$ 수준이었고, 이는 FAO/WHO PTWI대비 각각 0.049 및 0.001%로 나타났다. 총수은의 잠정주간섭취허용량은 각각 0.001 및 $0.011 \mu\text{g/kg bw/week}$ 수준이었고, 이는 식품공전 PTWI대비 각각 0.014 및 0.302%이었으며, FAO/WHO PTWI대비 각각 0.013 및 0.279%로 나타났다. 갑각류의 인체노출안전기준이 패류보다 높은 이유는 새우 등의 갑각류의 섭취량이 패류보다 높기 때문이라 판단되었으나, 전체적인 품종별 및 기준별 인체노출안전기준이 0.001-0.316% 범위로 패류 및 갑각류 모두 안전한 것으로 나타났다.

따라서 본 연구는 향후 수입이 지속적으로 증가할 러시아산 패류 및 갑각류의 중금속 분석 및 그 결과를 바탕으로 한 위해도 평가 결과를 통하여 수입 수산물의 중금속 오염 지표 연구로 활용 가능할 것으로 판단된다.

본 연구에서 러시아산 패류 및 갑각류에 대하여 중금속 10종(총수은, 카드뮴, 납, 은, 크롬, 구리, 니켈, 아연, 총비소, 무기비소)을 분석하였으며, 분석한 결과값을 국내 및 러시아를 포함한 8개 국가 및 기관에서 제시하고 있는 기준규격과 비교하였다. 그 결과 총 비소를 제외한 9종의 중금속은 모두 기준규격 내에 있어 안전하였으나, 총비소의 경우 패류 1종, 갑각류 2종이 러

Table 3. Arsenic speciation of selected samples with excessive total arsenic over Russian arsenic standard (5 mg/kg)

Seafood sample	Total Extracted As ¹	Arsenic species ²							Sum of As species	Extraction efficiency (%) ⁴
		As (V)	As (III)	MMA	DMA	AsB	AsC	Unknown ³		
<i>M. stimpsoni</i>	5.239± 0.277	0.033± 0.002	0.020± 0.001	0.031± 0.001	0.066± 0.003	1.966± 0.055	0.039± 0.002	0.708± 0.008	2.863± 0.044	54.65
<i>S. salebrosa</i>	5.375± 0.381	0.030± 0.042	0.057± 0.023	ND ⁵	0.027± 0.039	6.964± 0.178	0.135± 0.029	0.153± 0.010	7.367± 1.90	137.06
<i>P. latirostris</i>	8.312± 0.118	ND	ND	ND	0.017	9.812	0.014	0.212	10.056	120.98

¹Total arsenic concentrations analyzed with ICP-MS. ²Arsenic Species concentrations analyzed with HPLC-ICP-MS. ³Unknown arsenic species concentrations. ⁴Percentage of arsenic species concentrations compared with total arsenic concentrations. ⁵ND is below detection limit.

Table 4. The percentage (%) of the PTWI¹ through shellfish and crustacean

Sample	JECFA			MFDS		
	Cd	Pb	tHg	Cd	Pb	tHg
Shellfish	0.239	0.049	0.013	0.239	²	0.014
Crustacean	0.316	0.001	0.279	0.316	-	0.302

¹PTWI set from MFDS (2016a) and JECFA (2017). ²Not set up.

시아 기준규격을 초과하였다. 하지만 상대적으로 위해도가 높은 무기비소의 함량은 존재하지 않거나 매우 낮은 수준이었으며 대부분 유기비소가 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 비록 총비소의 기준은 초과하였으나 위해도는 낮은 것으로 생각된다. 또한 총수은, 카드뮴 및 납에 한하여 위해도 평가한 결과 인체노출안전기준에 비해 안전한 수준으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2019년도 국립수산물과학원 수산과학연구사업 (R2019050)의 지원으로 수행된 연구이며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

ADCUC (Approved by Decision of the Customs Union Commission). 2010. Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for products subject to sanitary and epidemiological supervision (control). Retrieved from http://ec.europa.eu/food/sites/food/safety/docs/ia_eu-ru_sps-req_req_san-epi_chap-2_1_en.pdf on Aug 13, 2018.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) International. 2016. Guidelines for Dietary Supplements and Botanicals, Official Methods of Analysis of AOAC International, (20th Ed), AOAC International, Rockville, MD, U.S.A.

Batvari BPD, Sivakumar S, Shanthi K, Lee KJ, Oh BT, Krishnamoorthy RR and Kamala-Kannan S. 2013. Heavy metals accumulation in crab and shrimps from Pulicat lake, north Chennai coastal region, southeast coast of India. *Toxicol Ind Health* 32, 1-6. <https://doi.org/10.1177/0748233713475500>.

Belan TA. 2003. Benthos abundance pattern and species composition in conditions of pollution in Amursky Bay (the Peter the Great Bay, the sea of Japan). *Mar Pollut Bull* 46, 1111-1119. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00242-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00242-X).

Bhattacharyya SB, Roychowdhury G, Zaman S, Raha AK, Chakraborty S, Bhattacharjee AK and Mitra A. 2013. Bioaccumulation of heavy metals in Indian white shrimp (*Fenneropenaeus Indicus*): A time series analysis. *Int J Life Sci Biotechnol Pharma Res* 2, 2250-3137.

Borak J and Hosgood HD. 2007. Seafood arsenic: Implications for human risk assessment. *Regul Toxicol Pharmacol* 47, 204-212. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2006.09.005>.

Buchet JP, Lison D, Ruggeri M, Foa V and Elia G. 1996. Assessment of exposure to inorganic arsenic, a human carcinogen, due to the consumption of seafood. *Arch Toxicol* 70, 773-778. <https://doi.org/10.1007/s002040050>.

CAC (Codex Alimentarius Commission). 2017. Maximum residue limits (MRLs) and risk management recommendations (RMRs) for residues of veterinary drugs in foods. Retrieved from www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/maximum-residue-limits/en/ on Aug 15, 2018.

Cheung MS and Wang WX. 2008. Analyzing biomagnification of metals in different marine food webs using nitrogen isotopes. *Mar Pollut Bull* 56, 2082-2105. <https://doi.org/10.1016/j.marpollbul.2008.09.004>.

Choi M, Yun S, Park HJ, Lee JY, Lee IS, Hwang DH, Yoon MC and Choi WS. 2017a. Concentrations and risk assessment of total mercury and methyl mercury in commercial marine fisheries from Korea. *Korean J Fish Aquat Sci* 50, 675-683. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2017.0675>.

Choi WS, Yoon M, Jo MR, Kwon JY, Kim JH, Lee HJ and Kim PH. 2017b. Heavy metal contents in internal organs and tissues of scallops *Patinopecten yessoensis* and comb pen shell *Atrina pectinata*. *Korean J Fish Aquat Sci* 50, 487-493. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2017.0487>.

EUR-Lex (European Union law). 2015. Commission regulation. Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:02006R1881-20150521> on Sep 13, 2018.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2018. Species fact sheet - *Eleginus gracilis*. Retrieved from www.fao.org/fishery/species/3014/en on Sep 27, 2018.

Firat Ö, Gök G, Çoğun HY, Yüzereroğlu TA and Kargin F. 2008. Concentration of Cr, Cd, Cu, Zn and Fe in crab *Charybdis longicollis* and shrimp *Penaeus semisulcatus* from the Iskenderun Bay, Turkey. *Environ Monit Assess* 147, 117-123. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0103-7>.

FSI (Food Safety Institute). 2007. Food safety law. Retrieved from <http://www.fsi.org.vn/van-ban-phap-ly.html> on Jun 13, 2018.

Gladyshev MI, Sushchik NN, Anishchenko OV, Makhutova ON, Kalachova GS and Gribovskaya IV. 2009. Benefit-risk ratio of food fish intake as the source of essential fatty acids vs. heavy metals: A case study of Siberian grayling from the Yenisei River. *Food Chem* 115, 545-550. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.062>.

Hines ME, Lyons WB, Armstrong PB, Orem WH, Spencer MJ, Gaudette HE and Jones GE. 1984. Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. *Mar Chem* 15, 173-187. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(84\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(84)90014-8).

Hirata S, Toshimitsu H and Aihara M. 2006. Determination of arsenic species in marine sample by HPLC-ICP-MS. *Anal Sci* 20, 39-43.

- Huang H, Wu JY and Wu JH. 2007. Heavy metal monitoring using bivalved shellfish from Zhejiang coastal waters, East China Sea. *Environ Monit Assess* 129, 315-320. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9364-9>.
- IHE (Institute of Health and Environment in Busan). 2013. Report on the survey on heavy metals contamination in circulated fishery products. *IHE* 23, 58-62.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). 2017. JECFA database. Retrieved from apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx on Jan 3, 2019.
- KHIDI (Korea Health Industry Development Institute). 2012. In depth analysis on the 5th 2010. Korean national health & nutrition examination survey - national survey. Retrieved from <http://knhance.cdc.go.kr>. Accessed on Aug 1, 2018.
- KHIDI (Korea Health Industry Development Institute). 2016. Food intake. Retrieved from <http://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result2?menuId=MENU01653&gubun=&year=2016> on Aug 1, 2018.
- Kim CR and Yoon YY. 2011. A study on trace-metals in Korean Yeongdeok crab and Russian snow crab. *J Korean Soc Mar Environ Energy* 14, 149-153.
- MAFRA (Ministry of Agriculture Food and Rural Affairs). 2012. Monitoring of heavy metals in crustacean and mollusca. Retrieved from http://www.prism.go.kr/homepage/research-Common/downloadResearchAttachFile.do?sessionId=E93ED02E15024A9A7BD38C1E55A6E96A.node02?work_key=001&file_type=CPR&seq_no=001&pdf_conv_yn=Y&research_id=1541000-201100094 on Sep 19, 2018.
- Mania M, Rebeniak M, Szydal T, Wojciechowska-Mazurek M, Starska K, Ledzion E and Postupolski J. 2015. Total and inorganic arsenic in fish, seafood and seaweeds - exposure assessment. *Rocz Panstw Zakl Hig* 66, 203-210.
- MAPRC (Ministry of Agriculture of the People's Republic of China). 2015. Food safety law of the people's Republic of China. Retrieved from http://www.npc.gov.cn/npc/cwhhy/12jewh/2015-04/25/content_1934591.htm on Sep 7, 2018.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2011. Food and heavy metal. Retrieved from www.haccpkorea.or.kr/file/downloadFile.do?bbsid=1&f_seq=1&seq=9110 on Aug 3, 2018.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2016a. Press releases. Retrieved from www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&seq=34297 on Aug 4, 2018.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2016b. Risk assessment of arsenic. Retrieved from www.nifds.go.kr/brd/m_271/down.do?brd_id=197&seq=10141&data_tp=A&file_seq=1 on Aug 3, 2018.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2018. Food code. Retrieved from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/food/foodRvlv/foodRvlv.do> on Jan 3, 2019.
- MHLW (Ministry of Health, Labour and Welfare). 2018. Food sanitation act. Retrieved from www.jetro.jp/ext_images/en/reports/regulations/pdf/foodext2010e.pdf on Jan 9, 2019.
- MOF (Ministry of Oceans and Fisheries). 2017. Import Statistics for Fisheries products. Retrieved from <http://www.mof.go.kr/article/view.do?articlekey=19013&boardkey=10¤tPageNo=1> on Jan 14, 2019.
- NSW (State of New South Wales government). 2010. Inorganic arsenic in seaweed and certain fish. Retrieved from www.foodauthority.nsw.gov.au/_Documents/scienceandtechnical/inorganic_arsenic_seweed_seafood.pdf on Jan 10, 2019.
- RAS (Russian Academy of Sciences). 2011. A case study report on assessment of eutrophication status in Peter the Great Bay, Russia. VI. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Science, Russia. Retrieved from www.cearac-project.org/cearac-project/integrated-report/Annex_A5_Peter.pdf.
- Reddy MS, Mehta B, Dave S, Joshi M, Karthikeyan L, Sarma VKS, Basha S and Bhatt P. 2007. Bioaccumulation of heavy metals in some commercial fishes and crabs of the Gulf of Cambay, India. *Curr Sci India* 92, 1489-1491.
- Ryu KY, Shim SL, Hwang IM, Jung MS, Jun SN, Seo HY, Park JS, Kim HY, Om AS, Park KS and Kim KS. 2009. Arsenic speciation and risk assesment of Hijiki (*Hizikia fusiforme*) by HPLC-ICP-MS. *Korean J Food Sci Technol* 41, 1-6.
- Sericano JL, Brooks JM, Champ MA, Kennicutt MCII and Makeyev VV. 2001. Trace contaminant concentrations in the Kara Sea and its adjacent rivers, Russia. *Mar Pollut Bull* 42, 1017-1030.
- Shulkin VM and Chernova EN. 1994. Concentrations of trace metals in *mitilidae* from Amusky Bay (the Sea of Japan). *Ecology* 4, 80-88.
- Shulkin VM and Kavun VIA. 1995. The use of marine bivalves in heavy metal monitoring near Vladivostok, Russia. *Mar Pollut Bull* 31, 330-333. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00169-N](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00169-N).
- Shulkin VM, Kavun VY, Tkalin AV and Presley BJ. 2002. The effect of metal concentration in bottom sediments on the accumulation of metals by the *Mytilids Crenomytilus grayanus* and *Modiolus kurilensis*. *Russ J Mar Biol* 28, 43-51. <https://doi.org/10.1023/A:1014481614932>.
- Taylor V, Goodale B, Raab A, Schwerdtle T, Reimer K, Conklin S, Karagas MR and Francesconi KA. 2017. Human exposure to organic arsenic species from seafood. *Sci Total Environ* 580, 266-282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.133>.
- Tkalin AV, Lishavskaya TS and Shulkin VM. 1998. Radionuclides and trace metals in mussels and bottom sediments around Vladivostok, Russia. *Mar Pollut Bull* 36, 551-554. [https://doi.org/10.1016/S0025-32X\(98\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0025-32X(98)00030-7).
- Vashchenko MA. 2000. Pollution in Peter the Great Bay, Sea of Japan, and its biological consequences. *Russ J Mar Biol* 26,

155-166. <https://doi.org/10.1007/BF02759533>.

Yang SH, Park JS, Cho MJ and Choi H. 2016. Risk analysis of inorganic arsenic in foods. *J Food Hyg Saf* 31, 227-249. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2016.31.4.227>.

Zhang SY, Liu AF, Ma JM, Zhou QH, Xu D, Cheng SP, Zhao Q and Wu ZB. 2010. Changes in physicochemical and biological factors during regime shifts in a restoration demonstration of macrophytes in a small hypereutrophic Chinese lake. *Ecol Eng* 36, 1611-1619. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2010.05.006>.