

## 수산물 중 포름알데히드 함량분석

김현아\* · 장진욱 · 김도형 · 이휘재 · 이수민 · 장호원 · 이광수 · 이창희 · 장영미 · 강찬순  
부산지방식품의약품안전청

### Analysis of Formaldehyde in Fisheries Products

Hyun-Ah Kim\*, Jin-Wook Jang, Do-Hyeong Kim, Hwee-Jae Lee, Soo-Min Lee, Ho-Won Chang,  
Kwang-Soo Lee, Chang-Hee Lee, Young-Mi Jang, and Chan-Soon Kang  
Busan Regional Korea Food & Drug Administration

**Abstract** In this study, formaldehyde in various fisheries products was previously derivatized with acetylacetone and subsequently analyzed by using HPLC-PDA. The formaldehyde contents ranged from 0.07 to 73.74 mg/kg. The compound was significantly higher in both mollusks (0.34-12.38 mg/kg) and crustaceans (0.09-73.74 mg/kg) than in fish (0.07-3.35 mg/kg) and shellfish (0.50-3.90 mg/kg). This difference was due to storage time and temperature. In general, fish and shellfish are sold live or in refrigerated form with shorter a shelf-life, but mollusks and crustaceans are distributed in cold or frozen systems with a longer shelf-life. Using food intake data from a report of the National Health and Nutrition Survey, the daily human exposure level to formaldehyde was 0.58% of the ADI. The results from this study might provide fundamental information to confirm naturally-originating or fraudulent formaldehyde treatment in fisheries products.

**Keywords:** formaldehyde, fish, shellfish, crustacean, mollusk

## 서 론

포름알데히드(formaldehyde, FA)는 강한 자극성의 향을 가진 무색투명한 액체로 35-37% 수용액을 포르말린이라고 한다. 포름알데히드는 메틸알코올이 산화되어 만들어지며, 이 성분은 과일, 채소, 육류, 어류 등 식품에서 사후에 복잡한 분해과정을 거쳐 자연적으로 생성된다. 자극성의 냄새와 함께 눈, 피부에도 자극을 줄 수 있으며, 구토, 설사, 기관지염의 원인으로 작용할 수도 있다. 또한 다량으로 복용 시 중추신경의 억제나 호흡곤란, 신장장애 등의 급성 독성이 있으며 유전적인 변이, 호흡기성 질환, 알레르기 질환, 중추신경 질환, 여성의 월경불순 등을 일으키기도 한다. 포름알데히드는 여러 건축자재에도 활용되는데, 공기 중으로 방산되어 실내 공기를 오염시키며 인체에 영향을 주게 된다. 새집으로 이사한 뒤에 생기는 두통, 피로, 호흡곤란, 천식, 비염, 피부염 등의 새집증후군의 원인물질 중 하나가 포름알데히드이다. 포름알데히드는 인간과 동물에서 발암성이 입증되어 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 ‘확인된 인체 발암물질’ 즉, Group 1로 규정하고 있다(1,2).

이러한 발암성에도 불구하고, 포름알데히드(HCOH)는 공기중에서 산화되어 개미산(formic acid, HCOOH)으로 변화되고 최종적으로 무해한 이산화탄소 및 물로 분해되면서 어류의 기생

충 및 수생균을 처리하는 효능이 뛰어나 양식어장에서 기생충 구제제로 널리 사용이 되고 있다. 유럽연합의 의약품평가청(EMA)(3)은 포르말린을 Annex II Group(잔류가 문제되지 않는 안전한 약제로 잔류허용기준 설정이 불필요한 물질)으로 분류하여 사용기준을 준수할 경우 안전성에 문제가 없는 약제로 평가하고 있다. 또한 미국에서도 ADI가 성인(60 kg)의 경우 12 mg으로 활어회를 평생 매일 5 kg 이상 섭취하여도 ADI 이하이므로 양식어류의 포르말린 잔류로 인한 식품 안전상의 문제는 없을 것으로 판단하고 있다(4). 이에 따라 포르말린을 수의사 처방 없이 자유롭게 판매 또는 사용할 수 있는 일반동물용의약품(over the counter, OTC) 제제로 허가하고 있다. 미국뿐만 아니라 캐나다, 호주, EU, 벨기에, 프랑스 등 일본을 제외한 대부분의 국가에서 용법, 용량 및 배출 기준 등을 설정하여 수산용 의약품으로 사용을 승인하고 있다(5). 하지만, 포름알데히드는 기생충의 구제뿐만 아니라 방부와 보존의 효과도 있기 때문에, 중국 등의 위생취약 국가에서 은어 등 수산물의 보존과 부패 방지를 위하여 오·남용한 사례들이 있어 안전성을 보장 받을 수가 없다.

지금까지의 포름알데히드와 관련된 연구로는 포름알데히드 노출 시 비강 표피세포의 이상과 염증이 발생했다는 유해성 평가(6-11)와 HPLC, GC 등을 활용한 분석법에 관한 연구(12-15)들이 있었으며, 포름알데히드 함량에 관한 연구로는 저장 및 가공형태에 따른 어류 중 포름알데히드 함량을 분석한 연구(16-21) 등에 국한되어 국내에서 다소비 되고 있는 수산물 중 포름알데히드 안전성에 대한 연구는 다소 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기생충 구제제로서의 사용뿐만 아니라, 다른 용도로 오·남용될 수 있는 포름알데히드에 대한 수산물의 안전성을 확인하기 위해 어류, 패류, 갑각류 및 연체류에서의 포름알데히드 함량 수준을 평가하고자 하였다.

\*Corresponding author: Hyun-Ah Kim, Imported Food Analysis Division, Busan Regional Korea Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea  
Tel: 82-51-610-6205  
Fax: 82-51-610-6199  
E-mail: kamjee94@korea.kr  
Received September 3, 2010; revised October 12, 2010;  
accepted October 15, 2010

## 재료 및 방법

### 실험재료

서울 및 대도시와 해안지역을 중심으로 어류 5종 252건, 패류 4종 158건, 갑각류 3종 113건 및 연체류 2종 104건을 수집하였으며(Table 1), 양식이 가능한 어종인 광어, 우럭, 참돔의 경우 자연산과 양식산을 구분하여 수거하였다. 기생충 구제제로서 사용되는 포르말린에 한번도 노출되지 않은 자연산을 수거하기 위하여 통영의 수협과 부산 자갈치 시장의 수산물 중개업자를 통하여 경매 직후의 광어, 우럭, 참돔을 구매하였다. 저장기간에 따라 함량이 변화되는 포름알데히드의 특성을 고려하여 수집한 시료는 바로 균질화하여 전처리 과정에 적용하였다.

### 시약 및 표준용액

표준원액으로는 중합방지를 위해 10-15% methanol이 함유된 formaldehyde는 Sigma Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 증류수로 희석하여 사용하였다. 전처리 용 시약으로는 phosphoric acid와 acetylacetone은 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)에서, ammonium acetate와 acetic acid는 Sigma Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였고, 시약 제조와 전처리, 기기분석에는 chromatography 용 Merck Co. (Darmstadt, Germany) 제품 증류수를 구입하여 사용하였다.

### 시료 분석

채취된 시료는 가식부(지느러미, 뼈, 내장을 제외한 근육부)를 분리하여 균질기(Omni Int. Omni Macro Homogenizer, Georgia, USA)로 균질화하여 가능한 빠른 시간 내에 분석에 사용하였으며, 단, 계장의 형태로 내장을 섭취하는 꽃게와 대게는 근육부위와 내장부위를 구분하여 균질화 하였다. 균질화 된 시료 약 10g을 증류수에 취하고 증류수 80mL, 인산용액 40mL을 가하여 증류장치에 연결하여 증류하였다. 이 증류액에 acetylacetone 시액을 동량 가하여 잘 혼합한 다음 15분간 가온하여 유도체화하고, 흐르는 물에 냉각하여 시험용액으로 하였다.

증류수(blank) 및 농도별로 제조한 표준용액도 시료와 동일하게 동량의 acetylacetone 시액을 가하여 15분간 가온하고 냉각하여 시험용액으로 하였으며, C<sub>18</sub> column이 장착된 HPLC-PDA

(Shiseido Co., Ltd, Shiseido Nanospace SI-2, Chou-ku, Tokyo, Japan)를 사용하여 20% acetonitrile을 이동상으로 유속 1 mL/min의 조건으로 분석하였다.

### 노출량 평가

조사에 사용된 수산물 중 섭취량이 보고되어 있는 광어, 우럭, 굴, 바지락, 홍합, 게, 새우 및 오징어에 대해 ‘국민영양조사, 2007’ 결과 보고서(22)와 ‘영양 및 위해평가 시스템 구축’ 연구보고서를 토대로 노출량을 평가하였다. 상위 99th가 섭취량의 대부분을 차지하는 광어, 우럭 등의 평가를 위해 99th percentile 그룹에 대한 평가도 하였으며, 평가된 함량은 US EPA에서 설정한 ADI(60 kg 성인 기준)와 비교하였다.

## 결과 및 고찰

### 어종에 따른 포름알데히드 함량

어류, 패류, 갑각류 및 연체류 등 어종별 포름알데히드 함량을 Table 2에 나타내었다. 수산물 중 어류에서의 함량은 평균 1.29 (0.07-3.35) mg/kg으로 광어 1.09 (0.07-2.46) mg/kg, 우럭 1.35 (0.20-3.12) mg/kg, 참돔 1.30 (0.20-2.73) mg/kg, 장어 1.45 (0.30-3.35) mg/kg 및 송어 1.33 (0.60-2.42) mg/kg으로 어종별로 비슷한 수준이었다. 패류에서의 포름알데히드 함량은 1.70 (0.43-3.90) mg/kg으로 바지락 1.44 (0.55-3.24) mg/kg, 홍합 1.87 (0.60-3.90) mg/kg, 굴 1.79 (0.43-2.78) mg/kg, 및 굴뱅이 1.75 (0.50-3.53) mg/kg 수준으로 평가되었다.

갑각류의 경우 함량은 7.90 (0.09-73.74) mg/kg으로 새우 3.71 (0.09-21.77) mg/kg, 꽃게 15.27 (2.26-73.74) mg/kg, 대게 6.78 (0.56-45.97) mg/kg였으며, 연체류에서는 함량이 3.06 (0.34-12.38) mg/kg으로 오징어 4.42 (0.71-12.38) mg/kg, 문어 1.75 (0.34-3.52) mg/kg로 평가되었다. 새우, 대게, 꽃게 등 갑각류에서 다른 어종들에 비해 유의적으로 높은 함량을 보였으며, 냉장, 냉동 상태로 유통이 많이 되는 오징어 역시 유의적으로 높은 함량으로 나타났다.

수산물의 종류별 포름알데히드 함량을 비교해 보면 어류와 패류에서의 함량 1.29, 1.70 mg/kg 보다 갑각류와 연체류의 함량이 각각 7.90, 3.06 mg/kg으로 유의적으로 높았다.

Table 1. Common and scientific names of fisheries products

	Common name	Korean name	Scientific name	n
Fish	Olive flounder	광어	<i>Paralichthys olivaceus</i>	58
	Black rockfish	우럭	<i>Sebastes schlegeli</i>	56
	Red sea bream	참돔	<i>Pagrus major</i>	65
	Common conger	봉장어	<i>Conger myriaster</i>	48
	Mullet	송어	<i>Mugil cephalus</i>	25
Shellfish	Short-neck clam	바지락	<i>Tapes philippinarum</i>	49
	Mussel	홍합	<i>Mytilus coruscus</i> Gould	52
	Oyster	굴	<i>Crassostrea gigas</i>	32
	Whelk	굴뱅이	<i>Monoplex australasiae</i>	25
Crustacea	Shrimp	새우	<i>Litopenaeus vannamei</i>	50
	Swimming crab	꽃게	<i>Portunus trituberculatus</i>	33
	Snow crab	대게	<i>Chionoecetes opilio</i>	30
Mollusk	Squid	오징어	<i>Lodarodes pacificus</i>	51
	Octopus	문어	<i>Octopus dofleini</i>	53
	Sum			627

**Table 2. Formaldehyde content in various fisheries products (mg/kg)**

	Samples	n	Mean±SD (Min-Max)
Fish	Olive flounder	58	1.09±0.64 <sup>al</sup> (0.07-2.46)
	Black rockfish	56	1.35±0.73 <sup>a</sup> (0.20-3.12)
	Red sea bream	65	1.30±0.57 <sup>a</sup> (0.20-2.73)
	Common conger	48	1.45±0.78 <sup>a</sup> (0.30-3.35)
	Mullet	25	1.33±0.53 <sup>a</sup> (0.60-2.42)
	Total	252	1.29±0.67 (0.07-3.35)
Shellfish	Short-neck clam	49	1.44±0.56 <sup>a</sup> (0.55-3.24)
	Mussel	52	1.87±0.79 <sup>ab</sup> (0.60-3.90)
	Oyster	32	1.79±0.66 <sup>ab</sup> (0.43-2.78)
	Whelk	25	1.75±0.80 <sup>ab</sup> (0.50-3.53)
	Total	158	1.70±0.72 (0.43-3.90)
Crustacea	Shrimp	50	3.71±4.45 <sup>bc</sup> (0.09-21.77)
	Swimming crab	33	15.27±15.60 <sup>c</sup> (2.26-73.74)
	Snow crab	30	6.78±10.06 <sup>c</sup> (0.56-45.97)
	Total	113	7.90±11.10 (0.09-73.74)
Mollusk	Squid	51	4.42±2.68 <sup>c</sup> (0.71-12.38)
	Octopus	53	1.75±0.91 <sup>ab</sup> (0.34-3.52)
	Total	104	3.06±2.39 (0.34-12.38)

<sup>1)</sup>Means with different alphabets within a column are significantly different at  $\alpha=0.05$  by Duncan's multiple range test.

### 유통형태에 따른 포름알데히드 함량

활어, 냉장 또는 냉동 등의 유통되는 형태에 따른 포름알데히드 함량을 Table 3에 나타내었다.

그룹별 수거 건수가 비슷하지 않아 절대적인 비교는 어려우나, 대체적으로 살아있는 상태로 유통되는 활어나 활패의 경우 1.09-7.11 mg/kg으로 냉장과 냉동 형태로 유통되는 수산물의 1.37-23.00, 1.44-13.99 mg/kg 보다 낮은 함량을 보였다. 이는, 포름알데히드가 생물의 사후에 여러 가지 복잡한 과정을 통해서 생성되는 것과 더불어 수산물에 특이적인 물질인 trimethylamine oxide(TMAO)가

사후 효소분해 등 여러 기작에 의해 dimethylamine(DMA)과 포름알데히드로 분해되는 과정 때문인 것으로 사료 된다(18-21).

Michael 등(19)과 Harada(20)의 연구에서 어중에 따라 분해과정에 관여하는 효소인 trimethylamine oxide aldolase(TMAOase)의 활성에는 차이가 있는 것으로 나타나 사후 냉장 또는 냉동 형태로 저장되는 수산물의 경우 어중에 따라 증가되는 함량에 차이가 있는 것으로 보인다. 또한 Sotelo 등(18)의 연구에서는 저장 온도를 -5, -12, -20°C를 달리하여 저장하였을 때, -5°C에서 저장 시에는 포름알데히드의 함량이 유의적으로 증가한 반면, -12와 -20°C에서는 증가가 거의 없어, TMAO에서 분해되는 FA의 함량은 TMAO 함량뿐만 아니라, 효소의 함량과 저장기간 및 효소 활성에 영향을 미치는 저장온도에 따라 달라지는 것으로 생각된다.

### 어업형태에 따른 포름알데히드 함량

활어의 형태로 유통되는 어류 중 양식을 하지 않는 자연산 붕장어와 송어를 수거하여 함량을 비교 분석하였다. 분석 결과는 Table 4에서와 같이 광어의 경우 자연산 1.06 mg/kg, 양식산 1.09 mg/kg, 우럭의 경우 자연산 1.59 mg/kg, 양식산 1.28 mg/kg, 참돔의 경우 자연산 1.39 mg/kg, 양식산 1.26 mg/kg으로 유의적인 차이를 보이지 않았다. 이는 넙치와 조피볼락은 0, 100, 300, 500 mg/L에서 1시간동안 노출 시킨 후 포름알데히드 어체 잔류량을 측정한 결과 24-48시간 이내 모두 대조구 수준으로 떨어져 잔류하지 않는다는 Jung 등(23)의 연구결과와 동일한 결과였으며, 양식산 활어 중 포름알데히드에 노출이 되었다라도 일정한 휴약기간이 지난 후에 유통되는 활어는 포름알데히드의 사용으로 인한 잔류성 문제는 없는 것으로 사료된다.

### 원산지에 따른 포름알데히드 함량

Table 5는 국내산과 수입산 수산물의 포름알데히드 함량을 비교한 것이다. 새우를 제외한 대부분의 어종에서 원산지별 함량에는 유의적 차이를 보이지 않았다. 새우에서의 차이는 활어가 포함된 국내산에 비해 수입산의 경우 활어보다는 냉장 및 냉동 형태가 대부분이었기 때문에 사후 여러 가지 기작에 의해 생성되는 포름알데히드가 많았기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 포름알

**Table 3. Formaldehyde content in various fisheries products by circulation conditions (mg/kg)**

Samples	Refrigerated		Live		Frozen		
	n	Mean±SD (Min-Max)	n	Mean±SD (Min-Max)	n	Mean±SD (Min-Max)	
Fish	Olive flounder	0	-	58	1.09±0.64 (0.00-2.46)	0	-
	Black rockfish	4	1.42±0.35 (1.07-1.88)	52	1.34±0.75 (0.00-3.12)	0	-
	Red sea bream	5	1.59±0.55 (1.06-2.38)	60	1.28±0.57 (0.00-2.73)	0	-
	Common conger	17	1.76±0.97 (0.26-3.35)	31	1.29±0.61 (0.00-2.69)	0	-
	Mullet	0	-	25	1.33±0.53 (0.00-2.42)	0	-
Shellfish	Short-neck clam	27	1.37±0.44 (0.55-2.11)	22	1.53±0.67 (0.56-3.24)	0	-
	Mussel	48	1.80±0.77 (0.00-3.90)	0	-	4	2.59±0.67 (1.69-3.23)
	Oyster	25	1.72±0.66 (0.43-2.78)	0	-	7	2.06±0.66 (0.92-2.58)
	Whelk	11	2.13±0.83 (0.52-3.53)	3	1.53±1.33 (0.00-2.38)	11	1.44±0.46 (0.86-2.13)
Crustacea	Shrimp	11	2.04±0.45 (1.10-2.63)	2	0.86±0.38 (0.59-1.13)	37	4.36±5.02 (0.09-21.77)
	Swimming crab	9	23.00±10.80 (7.48-35.56)	5	6.27±3.32 (2.42-10.67)	19	13.99±18.01 (2.26-73.74)
	Snow crab	3	3.83±1.21 (2.51-4.91)	27	7.11±9.43 (0.56-45.97)	0	-
Mollusk	Squid	22	5.01±3.29 (0.71-12.38)	11	3.04±0.98 (1.64-4.95)	18	4.54±2.34 (1.23-10.49)
	Octopus	17	1.74±0.95 (0.48-3.52)	27	1.66±0.95 (0.34-3.19)	9	2.18±0.57 (0.78-2.60)
Total	199		323		105		

**Table 4. Formaldehyde contents in wild and cultured fisheries products (mg/kg)**

Samples	Wild		Cultured	
	n	Mean±SD (Min-Max)	n	Mean±SD (Min-Max)
Olive flounder	13	1.06±0.75 (0.70-2.12)	45	1.09±0.62 (0.07-2.46)
Black rockfish	12	1.59±0.79 (0.49-3.12)	44	1.28±0.71 (0.20-2.88)
Red sea bream	21	1.39±0.31 (0.60-2.04)	44	1.26±0.66 (0.20-2.73)

**Table 5. Formaldehyde contents in fisheries products by origin (mg/kg)**

Samples	Domestic		Imported		
	n	Mean±SD (Min-Max)	n	Mean±SD (Min-Max)	
Shellfish	Short-neck clam	49	1.44±0.56 (0.55-3.24)	0	-
	Mussel	50	1.87±0.79 (0.60-3.90)	2	2.33±0.90 (1.69-2.96)
	Oyster	32	1.79±0.66 (0.43-2.78)	0	-
	Whelk	22	1.79±0.84 (0.50-3.53)	3	1.44±0.56 (1.22-1.70)
Crustacea	Shrimp* <sup>1)</sup>	15	1.72±0.70 (0.28-2.63)	35	4.56±5.09 (0.09-21.77)
	Swimming crab	26	16.75±16.51 (2.37-73.74)	7	9.80±10.85 (2.26-31.63)
	Snow crab	13	6.24±4.03(3.43-15.53)	17	7.19±11.57(0.56-45.97)
Mollusk	Squid	49	4.30±2.59 (0.71-12.38)	2	7.38±4.39 (4.28-10.49)
	Octopus	51	1.73±0.91 (0.34-3.52)	2	2.32±0.34 (2.08-2.57)

<sup>1)</sup>Means with different alphabets within a column are significantly different at  $\alpha=0.05$  by Duncan's multiple range test.

데히드의 함량의 차이는 어종 간의 차이와 활어, 냉장 또는 냉동 등의 유통형태별 차이인 것으로 보인다.

#### 부위에 따른 포름알데히드 함량

다른 어종과는 달리 내장을 섭취하는 꽃게와 대게를 근육부위와 내장부위로 구분하여 분석하였다. Table 6에서 보는 바와 같이 꽃게의 경우 근육부위의 함량이 6.01 mg/kg(2.47-13.69 mg/kg)로 내장에서의 함량 45.12 mg/kg(8.19-111.44 mg/kg)보다 유의적으로 낮았다. 꽃게의 경우 냉장이나 냉동 유통되는 시료에서 보다 활어로 유통되는 시료들에서의 함량이 낮은 것과 함께, 부위에 따른 함량 차이도 큰 것으로 나타났다. 하지만 대게에서는 근육부위의 함량(평균 2.49 mg/kg)과 내장부위에서의 함량(평균 4.37 mg/kg)이 꽃게에서만큼 큰 차이를 보이지는 않았다.

Han 등(24)의 연구에서 대게, 털게 및 꽃게에 있어서 몸통살, 다리살, 내장의 성분 조성을 비교한 결과, 유기 염기류 중 TMAO

는 내장보다 몸통살과 다리살에 유의적으로 많이 함유되어 있었으며, trimethylamine(TMA)은 내장에 유의적으로 많은 양이 함유되어 있는 것으로 보아 내장에서 더 많은 TMAO가 포름알데히드로 변환된 것으로 생각되어 진다.

또한 TMAO에서 FA로 전환되는 분해효소가 대구의 근육보다 신장과 비장에 더 많이 함유되어 있다는 Bechmann(15)의 연구와 TMAOase의 활성은 어종에 따라 다르며, 신장, 비장 등 내장부에서의 활성이 혈액이나 근육에서의 활성보다 높다는 Nielsen(19)의 연구결과에서 보는 바와 같이 꽃게의 경우 내장에서의 함량이 근육에서의 함량보다 높게 나타났다. 대게에서도 역시 유의적이지는 않았지만, 근육 2.49 mg/kg, 내장 4.37 mg/kg으로 내장에서의 함량이 높은 경향을 보이고 있었다.

광어, 우럭 및 참돔의 근육에서의 포름알데히드 함량과 내장에서의 포름알데히드 함량을 비교한 경우 유의적인 차이는 없었으나 모든 어종에서 일반적으로 내장에서의 함량이 약간 높은 것으로 나타났다.

**Table 6. Formaldehyde contents in different parts of crustacea and fish (mg/kg)**

Samples	n	Mean±SD	Min-Max	
Swimming crab	Muscle	20	6.01±2.89 <sup>a1)</sup>	2.47-13.69
	Viscera	20	45.12±31.10 <sup>b</sup>	8.19-111.44
Snow crab	Muscle	20	2.49±0.86	0.52-3.91
	Viscera	20	4.37±5.03	0.70-24.97
Olive flounder	Muscle	58	1.09±0.64	0.07-2.46
	Viscera	3	2.61±0.04	2.58-2.64
Black rockfish	Muscle	56	1.35±0.73	0.20-3.12
	Viscera	3	1.43±0.10	1.36-1.50
Red sea bream	Muscle	65	1.30±0.57	0.20-2.73
	Viscera	3	1.72±0.06	1.68-1.76

<sup>1)</sup>Significantly different between different parts by Duncan's multiple range test ( $p<0.05$ )

#### 저장에 따른 포름알데히드 함량

4월에 구입하여 분석 후  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 보관된 시료를 6개월이 지난 다음 다시 분석하여 냉동 보관 전후의 함량을 비교하였다(Table 7). 저장 전후의 함량에 거의 차이가 없는 연체류를 제외하고는

**Table 7. Change of formaldehyde contents after 6-month storage (mg/kg)**

Samples <sup>1)</sup>	Formaldehyde contents	
	Initial	Final
Fish	0.76±0.37 <sup>2)</sup>	1.48±0.73
Shellfish	0.90±0.40	1.01±0.11
Crustacea	2.46±2.45	3.25±3.95
Mollusk	2.79±3.50	2.66±3.35

<sup>1)</sup>Number of samples=3

<sup>2)</sup>Mean±SD

**Table 8. Exposure assessment of formaldehyde through fisheries products with ADI**

	Mean content (mg/kg)	Exposure assessment (mean)		Exposure assessment (99th percentile)	
		Food intake (g/day)	Estimated daily intake (mg/day)	Food intake (g/day)	Estimated daily intake (mg/day)
Olive flounder	1.09	1.465	0.002	28.00	0.031
Black rockfish	1.35	0.897	0.001	4.00	0.005
Short-neck clam	1.44	1.977	0.003	39.11	0.056
Mussel	1.87	0.324	0.001	3.54	0.073
Oyster	1.79	1.110	0.002	39.26	0.070
Shrimp	3.71	1.456	0.005	33.80	0.125
Swimming crab	15.27	1.976	0.030	48.23	0.736
Squid	4.42	5.867	0.026	108.00	0.478
Sum		0.070			1.574
% of ADI (12 mg)		0.58%			13.12%

다소 높아진 경향을 보였으나, 유의적인 차이는 없었다. 다만 어류에서의 함량이 약 2배정도 높아진 것은 처음 분석 시에 냉동이나 냉장 형태였던 다른 어종들과는 다르게 활어의 상태에서 분석되었기 때문에, 사후 효소 등 여러 가지 요인들로 인해 포름알데히드의 함량이 다른 어종에 비해 더 많이 증가한 것으로 보인다. 6개월간의 저장 후에도 포름알데히드 함량에 큰 증가가 없었던 것은 Sotelo 등(18)의 연구에서와 같이 효소의 활성이 저해되는  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서의 저장 때문인 것으로 사료된다.

#### 수산물 중 포름알데히드 노출량 평가

조사에 사용된 수산물을 이용한 포름알데히드 노출량 평가를 위하여 ‘국민영양조사, 2007’ 결과 보고서(22)와 ‘영양 및 위해평가 시스템 구축’ 연구보고서에 따라 식품별 1인 1일당 섭취량을 조사하였다. 한국인 식이섭취량조사 자료의 한계로 인해 모든 어종에 대한 노출량 평가는 불가하였으나, 어류 중에서는 광어와 우럭, 패류 중에서는 굴, 바지락, 홍합, 갑각류에서는 게, 새우, 연체류에서는 오징어에 대한 섭취량이 보고되어 있어, 이를 토대로 포름알데히드의 일일허용섭취량 ADI와 비교하였다. 상위 99th가 섭취량의 대부분을 차지하는 광어, 우럭 등의 평가를 위해 99th percentile 그룹에 대한 평가도 하였으며, 노출량 평가는 60 kg 성인을 기준으로 하였다.

본 연구에서 평가된 포름알데히드 함량과 US EPA에서 설정한 ADI를 비교한 결과는 Table 8과 같다. US EPA에서 설정한 ADI는 체중 kg 당 0.2 mg으로 60 kg 성인의 경우 12 mg으로 정하고 있으나, 대상 수산물에 대한 한국인의 평균 일일 섭취량으로 섭취되는 포름알데히드는 0.070 mg으로 ADI의 0.58%에 미치는 수준이었으며, 극단적인 섭취량 평가를 위한 99th 수준에서 섭취되는 포름알데히드는 1.574 mg으로 ADI의 13.12%에 불과하여 안전한 수준인 것으로 평가되었다.

#### 요 약

수산물 중 포름알데히드 함량 수준을 평가하기 위하여 어류, 패류, 갑각류 및 연체류 14종을 비교 분석하였다. 수산물 중 포름알데히드 함량은 0.07 mg/kg에서 최고 73.74 mg/kg 수준으로 측정되었다. 어류에서의 함량은 평균 1.29 mg/kg, 패류에서의 함량은 평균 1.70 mg/kg, 갑각류의 경우 평균 7.90 mg/kg으로 어류와 패류에 비교해 유의적으로 높았으며, 특히 꽃게의 경우 최대 73.74 mg/kg까지 함유되어 있었다. 연체류에서의 함량은 평균 3.06 mg/

kg수준으로 평가되었다. 유통형태에 따른 함량에서는 대체적으로 살아있는 상태로 유통되는 활어나 활패의 경우 냉장, 냉동 유통보다 낮은 함량을 보였다. 이는 포름알데히드가 사후에 여러 가지 복잡한 과정을 거쳐서 생성되는 것과 함께 수산물에 특이적인 물질인 TMAO가 사후 효소분해 등의 여러 기작을 통해 DMA와 포름알데히드로 분해되어 증가하기 때문인 것(18-21)으로 사료된다. ‘국민영양조사’와 ‘영양 및 위해평가 시스템 구축’ 연구 보고서를 참고하여 노출량 평가를 한 결과, 대상 수산물에 대한 한국인의 평균 일일 섭취량으로 섭취되는 포름알데히드는 0.070 mg/day로 ADI의 0.58% 수준밖에 되지 않았으며, 극단적인 섭취량 평가를 위한 99th 수준에서 섭취되는 포름알데히드는 1.574 mg/day로 ADI의 13.12%에 불과하여 안전한 수준이지만, 더 정확한 노출량 평가를 위해서는 다른 수산물을 포함한 식품에 대한 포름알데히드 함량의 조사와 더불어 섭취량 조사 또한 뒷받침되어야 할 것으로 판단된다.

#### 문 헌

1. WHO. Formaldehyde. Concise International Chemical Assessment Document 40, World Health Organization, Geneva, Switzerland (2002)
2. KFDA. Formaldehyde. Risk profile. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea (2007)
3. EMA. Annex I summary of product characteristics. European Medicines Agency, London, UK (2010)
4. FEHD. Risk in Brief, Issue No.9: Formaldehyde in food. Food and Environment Hygiene Department, The Government of the Hong Kong Special Administrative Region, Hong Kong, China (2002)
5. FDA. New Animal Drug Application. Food and Drug Administration, Silver Spring, MD. USA (2006)
6. WHO. Formaldehyde. Environmental Health Criteria, No. 89, World Health Organization, Geneva, Switzerland (1989)
7. Wilmer JWGM, Woutersen RA, Appelman LM, Leeman WR, Feron VJ. Subacute (4-week) inhalation toxicity study of formaldehyde in male rats: 8-hour intermittent versus 8-hour continuous exposures. *J. Appl. Toxicol.* 7: 15-16 (1987)
8. Til HP, Woutersen RA, Feron VJ, Hollanders VHM, Falke HE. Two-year drinking-water study of formaldehyde in rats. *Food Chem. Toxicol.* 27: 77-87 (1989)
9. Tobe M, Naito K, Kurokawa Y. Chronic toxicity study on formaldehyde administered orally to rats. *Toxicology* 56: 79-86 (1989)
10. Pazdrak K, Górski P, Krakowiak A, Ruta U. Changes in nasal lavage fluid due to formaldehyde inhalation. *Int. Arch. Occ. Env. Hea.* 64: 515-519 (1993)
11. Lang I, Bruckner T, Triebig G. Formaldehyde and chemosensory

- irritation in human : A controlled human exposure study. Regul. Toxicol. Pharm. 50: 23-26 (2008)
12. Park YS, Lee YJ, Lee KT. Analysis of formaldehyde and acetaldehyde in alcoholic beverage. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 35: 1412-1419 (2006)
  13. Jeong JY, Park SH, Lee KY, Oh SM. Analytical method for analyzing formaldehyde using 2,4-DNPH and gas chromatography/FID, NPD. Korean Ind. Hyg. Assoc. J. 10: 126-146 (2000)
  14. Weng X, Hee CH, Jiang H, Li D. Rapid detection of formaldehyde concentration in food on a polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic chip. Food Chem. 114: 1079-1082 (2009)
  15. Bechmann IE. Determination of formaldehyde in frozen fish with formaldehyde dehydrogenase using a flow injection system with an incorporated gel-filtration chromatography column. Anal. Chim. Acta. 320: 155-164 (1996)
  16. Tunhun D, Kanont S, Chaiyawat M, Raksakulthai N. Detection of illegal of formaldehyde to fresh fish. Asean Food J. 11: 74-77 (1996)
  17. Bianchi F, Careri M, Musci M, Mangia A. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis. Food Chem. 100: 1049-1053 (2007)
  18. Sotelo CG, Gallardo JM, Pineiro C, Perez-Martin R. Trimethylamine oxide and derived compounds changes during frozen storage of hake (*Merluccius merluccius*). Food Chem. 53: 61-65 (1995)
  19. Nielsen MK, Jorgensen M. Quantitative relationship between trimethylamine oxide aldose activity and formaldehyde accumulation in white muscle from gadiform fish during frozen storage. J. Agr. Food Chem. 52: 3814-3822 (2004)
  20. Harada K. Studies on enzyme catalysing the formation of formaldehyde and dimethylamine in tissue of fishes and shells. J. Shimonoseki Univ. Fish. 23: 163-241 (1975)
  21. Rey-Mansilla MDM, Sotelo CG, Aubourg SP. Localization of formaldehyde production during frozen storage of European hake (*Merluccius merluccius*), Eur. Food Res. Technol. 213: 43-47 (2001)
  22. KMHW. The 4<sup>th</sup> Korea Health & Nutrition Examination Survey (KNNHANES IV). Korean Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2007)
  23. Jung SH, Kim JW, Jeon IG, Lee YH. Formaldehyde residues in formalin-treated olive flounder (*Paralichthys olivaceus*), black rockfish (*Sebastes schlegeli*) and seawater. Aquaculture 194: 253-262 (2001)
  24. Han YS, Lee DS, Kim SI, Kim DS, Pyeun JH. Nitrogenous constituents in the extract of crabs caught in the Korean adjacent sea. Korean J. Soc. Food Sci. 12: 469-480 (1996)