

국산 해조류의 납, 수은 및 카드뮴 함량

황영옥¹ · 김무상¹ · 박석기¹ · 김수정^{2*}

¹서울시 보건환경연구원, ²제주시 보건환경연구원
(2007. 3. 2. 접수. 2007. 5. 25. 승인)

Contents of lead, mercury, and cadmium in seaweeds collected in coastal area of Korea

Hwang Young Ok¹, Kim Mu Sang¹, Park Seog Gee¹ and Kim Su Jeong^{2*}

¹Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment,
Garak dong 600 Songpa-gu Seoul Korea

²Jeju Institute of Health and Environment

(Received March 2, 2007; Accepted May 25, 2007)

요 약: 우리나라 연안에서 생산되며 식생활과 밀접한 관련이 있는 식품인 김, 미역, 다시마, 파래 등 식용 해조류의 중금속 오염실태를 파악하여 연안산 해조류의 식품 위생학적 안전성을 조사하고자 수은, 납, 카드뮴 등을 대상으로 그 함량을 분석하였다. 해조류 총 169건의 시료에 대한 중금속 함량을 비교한 결과, 김은 수은의 경우 동해안이 0.0085 ± 0.0035 mg/kg, 납은 남해안이 0.0509 ± 0.0635 mg/kg, 카드뮴은 남해안이 1.3785 ± 0.7754 mg/kg으로 검출되었다. 미역은 수은의 경우 남해안이 0.0152 ± 0.0116 mg/kg, 납은 동해안이 0.1633 ± 0.2888 mg/kg, 카드뮴은 남해안이 0.7141 ± 0.4952 mg/kg으로 나타나 중금속별로 해안별 차이가 두드러졌다. 다시마의 경우 수은은 남해안이 0.0177 ± 0.0118 mg/kg, 납은 동해안이 0.0728 ± 0.1025 mg/kg, 카드뮴은 남해안이 0.1640 ± 0.1253 mg/kg으로 높게 나타났다. 파래는 수은, 납 그리고 카드뮴 모두 서해안이 높은 분석치를 나타냈고 톳은 서해안은 수은과 카드뮴이 남해안은 납의 결과치가 높았다. 각 해조류들을 분류별로 살펴보았을 때 수은, 납의 경우 갈조류에서, 카드뮴은 녹조류에서 가장 높게 검출되었다. 중금속별 상관관계를 분석하였을 때 녹조류에서 Hg와 Cd의 상관계수는 $0.513(p < 0.01)$, Cd와 Pb의 상관계수는 $0.420(p < 0.05)$ 으로 중금속간의 분석 값이 서로 비례하였다. 또한 우리나라 국민이 해조류를 통해 섭취하는 Hg, Pb, Cd 등의 중금속 주간섭취량은 FAO/WHO에서 중금속 안전성 평가를 위해 정한 잠정주간섭취허용량인 PTWI의 0.17~10.30% 수준으로 안전한 것으로 판단된다.

Abstract: This study was carried out to estimate the contents of heavy metals (Hg, Pb, and Cd) in seaweeds (n=169) which are closely related to food resources. The contents of heavy metals in the laver were found as follows; Hg was highly detected in the east coastal area (0.0509 ± 0.0635 mg/kg), Pb in the south coastal area (0.0509 ± 0.0635 mg/kg), Cd in the south coastal area (1.3785 ± 0.7754 mg/kg). In the sea mustard, Hg was highly detected in the south coastal area (0.0152 ± 0.0116 mg/kg), Pb in the east coastal area (0.1633 ± 0.2888 mg/kg), Cd in the south coastal area (0.7141 ± 0.4952 mg/kg). In the sea tangle, Hg was highly detected

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3401-6293 Fax : +82-(0)2-3435-0389

E-mail: hyoung611@beline.com

in the south coastal area (0.0177 ± 0.0118 mg/kg), Pb in the east coastal area (0.0728 ± 0.1025 mg/kg), Cd in the south coastal area (0.1640 ± 0.1253 mg/kg). In the sea lettuce, Hg, Pb, and Cd were highly detected from the west coastal area. In the fusiforme, Hg and Cd were highly in the west coastal area, Pb in the south coastal area. In general brown algae showed the highest level of Hg, Pb, and green algae showed the highest level of Cd. Additionally, the significant correlation was observed between Hg and Cd ($r=0.513$, $p<0.01$), between Cd and Pb ($r=0.420$, $p<0.05$). The weekly average intakes of Hg, Pb and Cd from seaweeds takes about 0.17~10.30 % of PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intakes) that FAO/WHO Joint Food Additive and Contaminants Committee has set to evaluate their safeties.

Key words : heavy metals, laver, sea mustard, sea tangle, sea lettuce, fusiforme, PTWI

1. 서 론

일반적으로 해조류를 포함한 해양생물은 생물체 종류에 따라 일정한 농축계수로 서식처의 주위환경에 함유되어 있는 각종 원소를 체내조직에 축적시키는 것으로 알려져 있다.¹ 따라서 해양생태계에 유입되는 중금속을 포함한 각종 원소들은 해수에 확산 희석되기도 하지만 생물체내에 축적되므로 해양 환경에서 생육하는 각종 생물은 이러한 오염물질에 대한 감시 역할을 담당할 수 있다.² 이러한 수산물 등은 최근 생활수준이 향상되면서 영양학적으로 우수하고, 위생학적인 면에서도 안전하며, 건강 기능성까지 부가된 소위 기능성 식품으로서 새로운 조명을 받고 있다.

우리나라에서는 근년 양식기술의 발달과 수산물에 대한 인식변화로 Fig. 1과 같이 김, 미역 및 다시마 등 해조류의 생산량이 비약적으로 증대되어 연간 약 70만톤 내외 생산되고 있으며,³ 1인당 소비량 역시 연간 10kg 정도로 세계에서 해조류를 가장 많이 소비하는 국가 중 하나이다.⁴ 그런데 산업의 급속한 발달로 중금속 사용량이 증가함에 따라 육상에서 연안수역으로

유입되는 폐수에 함유된 중금속 등에 의하여 대부분 연안에서 양식되고 있는 해조류가 오염될 우려가 있다. 중금속 화합물의 해로움은 그 양이 매우 미량일지라도 오랜 기간 축적되면, 이 곳에서 생육하고 있는 해조류에 축적되고 다시 식품을 통하여 인체 내에 축적될 수 있으므로 이로 인한 급성, 만성 중독 현상이 건강상 중요한 문제로 등장하게 되었다.^{5,6} 특히 수서 생물들은 한 단계의 에너지 전이과정에서 중금속의 농도를 10배(수배-수십배) 가량 농축하는데⁷ 해수 중 중금속의 1차적 농축은 플랑크톤과 해조류에서 이루어지는 것으로 알려져 있다.⁸ 해조류는 개체의 크기를 뿐만 아니라, 군락을 이루고 있어 1차 생산자로서의 해조류에 들어있는 중금속의 농도를 조사하는 것은 중금속의 환경오염을 알아볼 수 있는 좋은 방법이 될 수 있다. 해조류를 직접 음식 재료로 사용하는 나라는 주로 우리나라, 중국, 일본 등의 동북아시아와 아일랜드 그리고 세계 곳곳의 해안지역과 도서지역으로 제한되어 있다. 음식물로 직접 섭취되는 해조류는 나라마다 고유한데 주로 대형 해조류(marine macroalgae)이며 우리나라의 경우 김, 미역, 다시마, 툇 등이 대표적

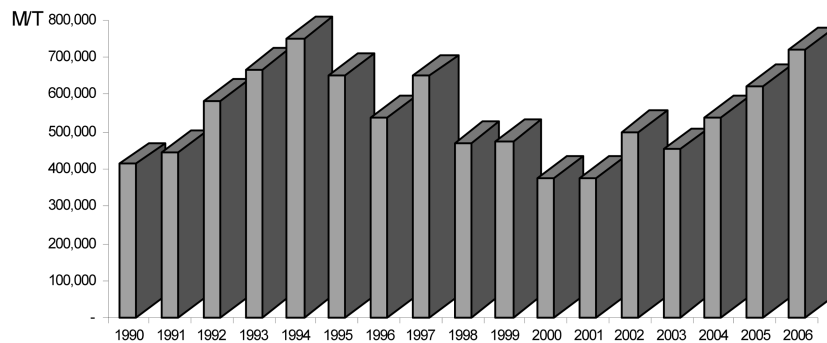


Fig. 1. Annual yielding of seaweed in Korea from 1990 to 2006.

이다.

따라서 본 연구에서는 우리 식생활과 밀접한 관련이 있는 식품인 해조류(김, 미역, 다시마, 파래 등)를 지역별로 수집하여 중금속 함량을 조사하여 그 실태를 파악함으로써 생산지의 해양 오염정도 및 해조류에 대한 위생관리 대책 수립에 필요한 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2006년 1월부터 2006년 12월까지 해조류의 서식지 및 생산지 29개 지역에서 169건(김 48건, 미역 51건, 다시마 32건, 파래 24건, 톳 7건, 기타 7건)의 시료를 수집하였다. 수집한 해조류는 실험실에서 증류수로 충분히 씻고, 이물질을 제거한 후 100 °C에서 5일간 건조시킨 후 분석재료로 사용하였다. 조사항목으로는 수은, 납, 카드뮴 등 3개 항목을 선정하였다.

2.2. 시약 및 표준품

분석에 사용된 시약은 유해중금속 분석용 특급시약으로서 납, 카드뮴 측정용 시약으로는 Hydrochloric acid, Nitric acid(유해중금속 분석용)를 사용하였으며 증류수는 재증류수로서 탈 이온수를 사용하였다. 납과 카드뮴 표준원액은 원자흡광분석용(KANTO Chemical Co., Inc Japan : Factor = 1.0 at 20 °C 1,006 mg)으로서 0.5N HNO₃ 용액으로 희석하여 사용하였다. 또한 수은 분석을 위한 표준물질은 MESS-3(0.091 ± 0.009, National Research Council Canada)를 사용하였다.

2.3. 기기조건 및 분석방법

수은의 분석은 Mercury analyzer(Model DMA 80, Milestone, Italy)를 사용하여 가열기화금아말감법으로 수은 함량을 측정하였다. 납, 카드뮴의 분석은 습식회화법으로 처리 후 Atomic absorption spectrophotometer (A.A.S. SpectrAA 800, Varian Co., Australia)를 이용하였다. 시험용액은 tall beaker에 시료 5 g 넣고, 65 % 질산 10 mL을 첨가한 후 상온에서 20분간 반응시켰다. 반응정도를 육안으로 확인한 다음 시계접시를 이용하여 담고 80 °C 열판에서 가열하였다. 가열도중에 65 % 질산을 시료가 완전히 용해될 때까지 더 첨가하였다. 시료가 완전히 용해되면 시계접시를 열고 질산을 증발시켰다. 시료의 증발이 끝나면 0.5N HNO₃으로 재용출하여 Toyo 5B 여과지로 여과한 후, 0.5N

Table 1. Recovery rates of added heavy metals in marine macroalgae

Element	sample	Recovery Rates(%)
Pb	Laver	82.5
	Sea Mustard	83.7
	Sea Tangle	87.6
	Sea Lettuce	86.9
	Fusiforme	85.3
Cd	Laver	91.5
	Sea Mustard	89.9
	Sea Tangle	92.6
	Sea Lettuce	93.4
	Fusiforme	95.2
Hg	Laver	98.2
	Sea Mustard	96.8
	Sea Tangle	97.5
	Sea Lettuce	98.1
	Fusiforme	97.8

HNO₃을 채워 50 mL로 맞추었다. 이 실험용액으로 납, 카드뮴을 Graphite Furnace A.A.S.로 측정하여 건조중량당 함유 농도로 나타내었다.

2.4. 회수율 측정

각 중금속의 회수정도를 알아보기 위하여 중금속별로 각각 50 mg/kg을 spike하여 시료 중의 각 금속의 함량을 분석할 때와 동일한 방법으로 측정하여 평균값을 취하여 회수율을 구하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

2.5. 통계처리

데이터는 SPSS(Statistical Package for Social Science, Version 10)를 이용하여 분석한 후, ANOVA (Analysis of variance)를 사용하여 평균값들 간의 유의성을 검정하였고 (p<0.05) 모든 data는 평균±표준편차(mean±SD)로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 김의 중금속 함량 비교

우리나라 전국 연해안 즉 동해안 1곳, 서해안 6곳, 남해안 3곳에서 채취한 김 총 48건의 시료에 대한 채취지역별 중금속 함량 분석결과는 Table 2와 같다.

김의 중금속별 평균함량은 수은 0.0046±0.0040 mg/kg, 납 0.0458±0.0572 mg/kg, 카드뮴 1.3221±

Table 2. Comparison of contents of heavy metals in Laver (*Porphyra* sp.) (Unit : mg/kg, dry weight)

Direction	Area	No. of Sample	Hg	Pb	Cd
East	Ga	2	0.0085±0.0035 ¹⁾	0.0011±0.0148	1.1715±0.9256
subtotal		2	0.0085±0.0035	0.0011±0.0148	1.1715±0.9256
West	Ko	2	0.0035±0.0004	0.0040±0.0014	0.0040±0.0014
	Ko ₂	4	0.0004±0.0018	0.0868±0.1304	0.9700±0.3477
	Ku	3	0.0050±0.0046	0.0450±0.0554	2.0520±0.0062
	Se	7	0.0062±0.0043	0.0213±0.0207	0.8457±0.3975
	Si	2	0.0025±0.0007	0.0215±0.0219	1.4055±0.4320
	N	11	0.0051±0.0032	0.0634±0.0325	4.4130±0.0085
subtotal		29	0.0049±0.0046	0.0045±0.055	1.2993±1.1773
South	Ko ₃	2	0.0030±0.0021	0.0100±0.0056	1.6310±0.9531
	Wo	13	0.0041±0.0026	0.0436±0.0337	1.3583±0.7882
	Ha	2	0.0040±0.0013	0.2640±0.0635	1.9970±0.0652
subtotal		17	0.0037±0.0025	0.0509±0.0635	1.3785±0.7754
Total		48	0.0046±0.0040	0.0458±0.0572	1.3221±0.4320

¹⁾Mean±SD (All samples were analyzed three times and averaged).

0.4320 mg/kg으로 카드뮴>납>수은 순으로 나타나 최 등,⁹ 김¹⁰의 결과와는 달랐다.

지역별로 분석하여보면 수은의 경우 경북 Ga지역 0.0085±0.0035 mg/kg, 충남 Se지역 0.0062±0.0043 mg/kg, 전북 N지역 0.0051±0.0032 mg/kg 순으로, 납은 전남 Ha지역 0.2640±0.0635 mg/kg, 충남 Ko₂지역 0.0868±0.1304, 전북 N지역 0.0634±0.0325 mg/kg, 카드뮴은 전북 N지역 4.4130±0.0085 mg/kg, Ku지역 2.0520±0.0062 mg/kg, 전남 Ha지역 1.9970±0.0652 mg/kg 순으로 높게 나타나 중금속별로 지역별 차이가 큰 것으로 나타나 김 등¹¹의 수은 및 카드뮴은 서해안에서 납은 동해안에서 다른 지역에 비하여 다소 높은 결과를 보인 것과는 차이가 있었다. 이러한 지역별 차이는 수은과 납에서 지역에 따라 매우 상이하였다 ($p<0.05$). 해안별로 구분하여 함량차이를 보았을 때, 수은의 경우 동해안이, 납과 카드뮴은 남해안이 높게 검출되었다.

우리나라의 경우 아직 해조류에 대한 중금속 허용 기준은 설정되어 있지 않으며, 해산 어패류의 중금속 잔류허용 농도는 생물 기준으로 수은 0.5 mg/kg, 납 및 카드뮴 2.0 mg/kg으로 각 각 설정되어 있다.¹² 그래서 이러한 해산 어패류에 대한 중금속 잔류기준과 비교할 때 해조류의 중금속 함량은 수은과 납의 경우 건조한 상태에서도 이러한 기준에 미치지 못하였으며, 해조류의 수분함량이 약 70~90%인 점을 감안하면¹³ 기준치에 훨씬 미달하는 수준이었다. 그러나 카드뮴은

평균치가 1.3221±0.4320 mg/kg이었으며, 최고 수치가 4.4130±0.0085 mg/kg로 다른 중금속에 비해 훨씬 높았다. 이는 수분함량을 고려하였을 경우 우리나라 어패류의 기준에는 미치지 못하나 프랑스의 경우 건조중량 기준¹⁴으로 수은 0.1 mg/kg, 납 5 mg/kg, 카드뮴 0.5 mg/kg으로 각 각 설정되어 있으므로 프랑스 기준을 초과한 것으로 볼 수 있으며, 48건의 시료 중 46건에서 프랑스 기준을 초과하였다. 본 결과에서 나타난 연안산 해조류의 중금속 함량을 이 기준과 비교하면 수은과 납은 안전한 수준이지만 카드뮴의 경우 지역에 따라서는 기준을 초과하는 경우가 있어 안전성에 대한 추후 조사가 연구가 필요한 것으로 생각된다.

3.2. 미역의 중금속 함량 비교

미역 중금속 축적정도를 알아보기 위하여 동해안 10곳, 남해안 3곳, 제주도에서 채취한 총 51건에 대한 유해중금속 함량을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

미역의 중금속별 평균함량은 수은 0.0101±0.0097 mg/kg, 납 0.1400±0.2274 mg/kg, 카드뮴 0.4185±0.4140 mg/kg으로 카드뮴>납>수은 순으로 높았으며 수은 0.0129±0.0042 mg/kg, 납 1.5193±0.0032 mg/kg, 카드뮴 0.0140±0.0047 mg/kg의 결과를 보인 최 등⁹과 수은 0.01±0.02 mg/kg, 납 0.93±1.02 mg/kg, 카드뮴 0.60±0.46 mg/kg의 김 등¹¹과는 수은과 납에서는 비슷한 결과를 나타냈으나 카드뮴에서 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 김¹⁵의 결과에서도 비슷한

수치를 보였다.

지역별로 분석하면 수은의 경우 경남 U₂지역 0.0240 ± 0.0004 mg/kg, Ka₂지역 0.0062 ± 0.0043 mg/kg, 전남 Wo지역 0.0176 ± 0.0108 mg/kg 순으로, 납은 경북 Y 지역 0.5536 ± 0.7338 mg/kg, Do지역 0.2810 ± 0.3118,

경남 N지역 0.1740 ± 0.0750 mg/kg, 카드뮴은 경남 Ma지역 0.9800 ± 0.4952 mg/kg, B₂지역 0.8575 ± 0.3839 mg/kg, 전남 Wo지역 0.6980 ± 0.5360 mg/kg 순으로 높게 나타났다. 해안별로 구분하여 함량차이를 보았을 때는, 수은과 카드뮴의 경우 남해안, 남은 동해안이

Table 3. Comparison of contents of heavy metals in Sea Mustard (*Undaria pinnatifida*) (Unit : mg/kg, dry weight)

Direction	Area	No. of Sample	Hg	Pb	Cd
East	Ka ₂	3	0.0190 ± 0.0064 ¹⁾	0.0410 ± 0.0750	0.4600 ± 0.1640
	Ki	2	0.0030 ± 0.0028	0.1205 ± 0.0615	0.2815 ± 0.0191
	Do	5	0.0076 ± 0.0052	0.2810 ± 0.3118	0.1788 ± 0.0667
	Mu	2	0.0060 ± 0.0070	0.0245 ± 0.0120	0.1215 ± 0.0813
	Sa ₂	3	0.0020 ± 0.0062	0.0333 ± 0.0249	0.1250 ± 0.0707
	Y	4	0.0016 ± 0.0005	0.5536 ± 0.7338	0.1426 ± 0.0384
	U	2	0.0025 ± 0.0021	0.1135 ± 0.1265	0.1440 ± 0.0417
	U ₂	2	0.0240 ± 0.0004	0.1330 ± 0.0026	0.0890 ± 0.0085
	Po	3	0.0080 ± 0.0052	0.0163 ± 0.0066	0.3136 ± 0.2716
	N	2	0.0060 ± 0.0084	0.1740 ± 0.0750	0.4095 ± 0.2566
subtotal		28	0.0069 ± 0.0064	0.1633 ± 0.2888	0.2372 ± 0.1640
South	Ma	2	ND ²⁾	0.0120 ± 0.0005	0.9800 ± 0.4952
	B ₂	2	0.0100 ± 0.0141	0.0340 ± 0.0127	0.8575 ± 0.3839
	Wo	17	0.0176 ± 0.0108	0.1360 ± 0.1121	0.6980 ± 0.5360
subtotal		21	0.0152 ± 0.0116	0.1214 ± 0.1080	0.7141 ± 0.4952
Jeju	Je	2	0.0015 ± 0.0007	0.0005 ± 0.0007	0.0020 ± 0.0014
subtotal		2	0.0015 ± 0.0007	0.0005 ± 0.0007	0.0020 ± 0.0014
Total		51	0.0101 ± 0.0097	0.1400 ± 0.2274	0.4185 ± 0.4140

¹⁾Mean ± SD (All samples were analyzed three times and averaged).

²⁾ND : Non detectable.

Table 4. Comparison of contents of heavy metals in Sea Tangle (*Laminaria* sp.) (Unit : mg/kg, dry weight)

Direction	Area	No. of Samples	Hg	Pb	Cd
East	Ki	5	0.0226 ± 0.0266 ¹⁾	0.1624 ± 0.1564	0.1268 ± 0.0485
	Do	2	0.0050 ± 0.0147	0.0750 ± 0.0028	0.1890 ± 0.0730
	Mu	2	0.0125 ± 0.0021	0.0095 ± 0.0049	0.1780 ± 0.0099
	Sa ₂	2	0.0165 ± 0.0021	0.0125 ± 0.0007	0.1915 ± 0.0587
	Y	2	0.0180 ± 0.0142	0.0130 ± 0.0052	0.2790 ± 0.0021
	U ₃	2	0.0190 ± 0.0035	0.0180 ± 0.0027	0.1690 ± 0.0072
	N	2	0.0145 ± 0.0004	0.0775 ± 0.0474	0.1685 ± 0.0389
subtotal		17	0.0158 ± 0.0147	0.0728 ± 0.1025	0.1579 ± 0.7300
South	Wo	10	0.0205 ± 0.0117	0.0617 ± 0.0552	0.1944 ± 0.1255
	To	3	0.0010 ± 0.0214	0.0180 ± 0.0501	0.1290 ± 0.0431
subtotal		13	0.0177 ± 0.0118	0.0528 ± 0.0508	0.1640 ± 0.1253
Jeju	Je	2	0.0040 ± 0.0005	0.0040 ± 0.0005	0.0400 ± 0.0850
subtotal		2	0.0040 ± 0.0005	0.0040 ± 0.0005	0.0400 ± 0.0850
Total		32	0.0162 ± 0.0133	0.0622 ± 0.0828	0.1567 ± 0.0980

¹⁾Mean ± SD (All samples were analyzed three times and averaged).

높게 나타나, 중금속별로 해안별 차이가 두드러졌다. 또한 제주도의 중금속 함량은 한¹⁶의 분석치에 비해 매우 낮았다. 이러한 해안별 차이는 Multiple comparison test에 의한 중금속 유의성 검정에서 수은과 카드뮴이 해안에 따라 매우 상이하였으며 납은 유의적 수준이 아니었다. 그러나 지역별 차이에 있어서는 수은과 납은 지역간 차이가 뚜렷하였으나, 카드뮴은 지역간 차이가 낮은 것으로 나타났다($p < 0.05$).

3.3. 다시마의 중금속 함량 비교

다시마 중금속 축적정도를 알아보기 위하여 동해안 7곳, 남해안 2곳, 제주도에서 채취한 총 32건에 대한 유해중금속 함량을 측정하여 Table 4에 나타내었다.

다시마의 중금속별 평균함량은 수은 0.0162 ± 0.0133 mg/kg, 납 0.0622 ± 0.0828 mg/kg, 카드뮴 0.1567 ± 0.0980 mg/kg으로 검출되었다($p < 0.05$). 이와 같은 결과는 수은 0.0237 ± 0.0132 mg/kg, 납 0.0257 ± 0.0006 mg/kg, 카드뮴 0.0182 ± 0.0007 mg/kg의 결과를 보인 최 등⁹과 수은 0.03 ± 0.03 mg/kg, 납 0.47 ± 0.45 mg/kg, 카드뮴 0.48 ± 0.70 mg/kg의 김 등¹¹과 비슷한 수치를 보였다.

지역별로 분석하여보면 수은의 경우 경남 Ki지역

0.0226 ± 0.0266 mg/kg, 전남 Wo지역 0.0205 ± 0.0117 mg/kg, 경북 U₃지역 0.0190 ± 0.0035 mg/kg 순으로, 납은 경남 Ki지역 0.1624 ± 0.1564 mg/kg, N지역 0.0775 ± 0.0474 , 경북 Do지역 0.0750 ± 0.0028 mg/kg, 카드뮴은 경북 Y지역 0.2790 ± 0.0021 mg/kg, 전남 Wo지역 0.1944 ± 0.1255 mg/kg, 경북 U₃지역 0.1944 ± 0.1255 mg/kg 순으로 높게 나타났으며 지역간 차이가 낮은 것으로 나타났다($p < 0.05$). 해안별 함량차이는 수은과 카드뮴은 남해안이 납은 동해안이 높게 나타났다. 수산물 중금속 잔류 허용량 범위와 비교할 때 다시마의 중금속 함량은 모두 식용으로 안전한 범위에 속하였다.

3.4. 파래와 툇의 중금속 함량 비교

파래와 툇의 중금속 축적정도를 알아보기 위하여 파래는 서해안 2곳, 남해안 4곳에서 채취한 총 24건, 툇은 서해안, 남해안, 제주에서 총 7건에 대한 유해중금속 함량을 측정하여 Table 5와 Table 6에 나타내었다.

파래의 중금속별 평균함량은 수은 0.0055 ± 0.0034 mg/kg, 납 0.0528 ± 0.0525 mg/kg, 카드뮴 1.2955 ± 0.6396 mg/kg으로 검출되었다 ($p < 0.05$). 이와 같은 결과는 수은 0.02 ± 0.02 mg/kg, 납 1.39 ± 1.51 mg/kg, 카드뮴 0.35 ± 0.48 mg/kg의 결과를 보인 김 등¹¹과 수은

Table 5. Comparison of contents of heavy metals in Sea Lettuce (*Enteromorpha* sp.) (Unit : mg/kg, dry weight)

Direction	Area	No. of Samples	Hg	Pb	Cd
West	Mo	4	0.0067 ± 0.0005 ¹⁾	0.0195 ± 0.0155	1.8588 ± 0.4523
	N	5	0.0068 ± 0.0021	0.0868 ± 0.0575	1.5630 ± 0.3084
subtotal		9	0.0067 ± 0.0015	0.0569 ± 0.0548	1.6943 ± 0.3854
South	B2	3	0.0010 ± 0.0014	0.0515 ± 0.0559	0.7110 ± 0.4072
	Wo	10	0.0070 ± 0.0030	0.0520 ± 0.0621	1.3370 ± 0.5946
	To	2	ND ²⁾	0.0570 ± 0.0528	0.2995 ± 0.2170
subtotal		15	0.0048 ± 0.0040	0.0503 ± 0.0528	1.0562 ± 0.6509
Total		24	0.0055 ± 0.0034	0.0528 ± 0.0525	1.2955 ± 0.6396

¹⁾Mean \pm SD (All samples were analyzed three times and averaged).

²⁾ND : Non detectable.

Table 6. Comparison of contents of heavy metals in Fusiforme (*Hizikia fusiformis*) (Unit : mg/kg, dry weight)

Direction	Area	No. of Samples	Hg	Pb	Cd
West	Mo	2	0.0315 ± 0.0035 ¹⁾	0.0400 ± 0.0156	0.5670 ± 0.0891
South	Wo	3	0.0137 ± 0.0056	0.0086 ± 0.0150	0.3053 ± 0.1741
Jeju	Je	2	0.0270 ± 0.0014	ND ²⁾	0.0070 ± 0.0028
Total		7	0.0226 ± 0.0092	0.0151 ± 0.0205	0.2948 ± 0.2525

¹⁾Mean \pm SD (All samples were analyzed three times and averaged).

²⁾ND : Non detectable.

0.045~0.25 mg/kg, 납 0.06~0.1 mg/kg, 카드뮴 0.01~0.6 mg/kg의 김¹⁵ 및 납 0.161 mg/kg, 카드뮴 0.225 mg/kg의 김 등¹⁷에 비해 수은과 납은 낮은 수치를 카드뮴은 높은 결과치를 나타냈다. 해안별로 분석하여보면 수은, 납 그리고 카드뮴 모두 서해안이 남해안지역보다 높은 분석치를 나타냈고, 수은과 카드뮴은 지역간 차이가 높은 것으로 나타났다. 해안별 차이에 대한 유의성검정은 카드뮴이 해안에 따라 매우 상이하게 나타났다.

톳의 중금속별 평균함량은 수은 0.0226±0.0092 mg/kg, 납 0.0151±0.0205 mg/kg, 카드뮴 0.2948±0.2525 mg/kg으로 검출되었다(p<0.05). 이와 같은 결과는 수은 0.03±0.02 mg/kg, 납 0.91±1.18 mg/kg, 카드뮴 0.66±0.53 mg/kg의 결과를 보인 김 등¹¹과 수은 0.095~0.23 mg/kg, 납 0.06~0.1 mg/kg, 카드뮴 0.205~0.59 mg/kg의 김¹⁵ 및 납 0.360 mg/kg, 카드뮴 0.528 mg/kg의 김 등¹⁷에 비해 납은 높은 결과치를 수은과 카드뮴은 비슷한 결과치를 나타냈다. 해안별로 분석하여 보면 서해안은 수은과 카드뮴이 남해안은 납의 결과치가 높았다.

3.5. 해조류 분류별 중금속 함량 평가

우리나라 연안에서 수집한 해조류 총 169건의 시료, 즉 녹조류 (27건), 갈조류(90) 그리고 홍조류 (52) 간의 중금속 함량을 비교 분석한 결과는 Table 7과 같다. 수은, 납의 경우 갈조류에서, 카드뮴은 녹조류에서 가장 높게 검출되어 수은의 경우 갈조류에서 카드뮴은

홍조류, 납은 녹조류에서 가장 높게 검출되었다고 보고한 김 등¹¹과, 납의 축적 농도가 홍조류>갈조류>녹조류라고 보고한 Hagerhall¹⁸과는 차이가 있었다. 또한, 김 등¹⁹은 수영만 에서 서식하는 녹조류와 갈조류에서 납이 식품오염기준 및 수산물중금속 오염기준의 범위를 모두 벗어나 식용으로 불가능한 것으로 판단한 반면, 홍조류에서는 낮은 결과를 보였다. 해조류의 각 분류별 분석결과를 보면 홍조류에서는 유의적 차이 없이 비슷하게 검출되었고, 녹조류에서는 카드뮴의 경우 파래와 청각에서, 갈조류에서는 수은의 경우 미역과 톳, 카드뮴의 경우 미역과 다시마 간에서 유의적 차이를 보였다.

해조류에서 각 중금속별 상관관계를 분석하였을 때 녹조류에서 Table 8과 같은 분석치를 나타내었다. 즉 수은과 카드뮴의 상관계수는 0.513(p=0.006), 카드뮴과 납의 상관계수는 0.420(p=0.029)으로 중금속간의 분석 값이 서로 비례하였다. 그러나 홍조류 및 갈조류에서는 유의적 상관관계가 없었다.

Table 8. Correlation coefficient of heavy metals in green algae

Item	Hg	Pb	Cd
Hg	-		
Pb	-0.144	-	
Cd	0.513**	0.420*	-

*Pearson's correlation at p<0.05

**Pearson's correlation at p<0.01

Table 7. Comparison of contents of heavy metals in edible seaweeds collected from coastal area of Korea

(Unit : mg/kg, dry weight)

Species	No. of Samples	Hg	Pb	Cd
<i>Enteromorpha</i> sp.	24	0.0055±0.0034 ¹⁾	0.0458±0.0572	1.2955±0.6396
<i>Codium fragile</i>	3	0.0010±0.0001	0.0157±0.0166	0.3000±0.3694
Green algae	27	0.0050±0.0035	0.0486±0.0510	1.1849±0.6885
<i>Undaria pinnatifida</i>	51	0.0101±0.0097	0.1400±0.2274	0.4185±0.4140
<i>Laminaria</i> sp.	32	0.0162±0.0133	0.0639±0.0821	0.1567±0.0980
<i>Hizikia fusiformis</i>	7	0.0226±0.0092	0.0151±0.0205	0.2948±0.2525
Brown algae	90	0.0132±0.0117	0.1033±0.1829	0.3165±0.3455
<i>Porphyra</i> sp.	48	0.0046±0.0040	0.0458±0.0572	1.3221±1.0252
<i>Gelidium amansii</i>	2	0.0075±0.0035	0.0005±0.0007	0.2110±0.2814
<i>Chondria crassicaulis</i>	2	0.0100±0.0005	0.0960±0.0005	1.7300±0.0021
Red algae	52	0.0049±0.0040	0.0460±0.0565	1.4042±1.0386
Total	169	0.0093±0.0097	0.0766±0.1404	0.7615±0.8215

¹⁾Mean±SD (All samples were analyzed three times and averaged).

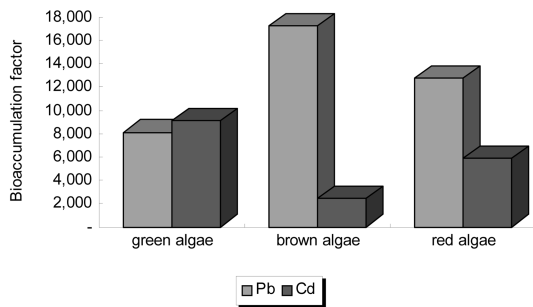


Fig. 2. Bioaccumulation factor calculated by dividing the mean heavy metal concentrations (mg/kg dry weight) of macroalgae by the mean heavy metal concentrations (mg/L) of sea water in Korea coast.

녹조류, 갈조류 및 홍조류의 미량금속 농축계수는 우리나라 연안 해수의 미량금속 평균농도²⁰를 기준으로 건조함량에 대하여 산출하여 나타내었다(Fig. 2). 녹조류는 카드뮴 9,114, 납 8,100으로 나타났고, 갈조류는 납 17,216, 카드뮴 2,434, 홍조류의 경우는 납 12,766, 카드뮴 5,857로 분석되어, 녹조류에서 납 859,600 갈조류 납 744,699, 카드뮴 93 홍조류 납 600, 카드뮴 58을 보고한 김 등¹⁹과 큰 차이를 보였다. 이것은 해수 중에서 생육하는 해조류가 해수 중에 용존 하는 미량금속을 생체에 필요한 만큼 흡수하여 이용하기 때문에 해수 중에 많이 존재하는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 칼륨 등의 농축율은 비교적 낮으나, 해수 중에 적게 존재하는 미량금속의 농축율은 높은 것으로 생각된다.¹¹

해조류의 카드뮴 허용기준은 아직 정해져 있지 않으나 해조류는 바다에 서식하는 까닭에 농산물 보다는 자연함량이 높으리라 짐작되지만 해조류의 1일 평균 섭취량이 농산물이나 어패류보다 훨씬 적으므로 허용기준을 높여도 무방하며, 해조류의 1인 1일 평균 섭취량을 8.5 g²¹ 이라고 본다면 건조 해조류에 있어서는 3 mg/kg까지도 허용될 수 있다.²² 또한 수은의 경우 총수은의 허용기준은 각 식품마다 다르지만 어패류에 있어서는 스웨덴이 0.2 mg/kg이하로 규제하고 있으며, 캐나다 0.4 mg/kg 이하²³ 일본은 methyl-Hg으로서 0.3 mg/kg,²⁴ 프랑스 0.5~0.7 mg/kg, 우리나라와 미국 0.5 mg/kg 등 각 국별로 허용기준에 차이가 있다. 해조류 1일 평균 섭취량이 어패류보다 적으므로 아직은 수은함량에 있어서 안전하다고 할 수 있다.

위와 같은 해조류 간의 각 중금속 함량의 차이는 시료의 채취 시기 및 오염원에서 방출되는 중금속량의 변화 또는 수중생태계 내에서의 생물학적 활성도

Table 9. Comparison of total weekly intakes of heavy metals from macroalgae with PTWI established by FAO/WHO

Metals (PTWI $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w)	Daily intake ($\mu\text{g}/\text{day}/\text{capita}$)	Total weekly intake ($\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w)	PTWI (%)
Hg(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w)	0.08	0.01	0.17
Pb(25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w)	0.60	0.07	0.27
Cd(7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ b.w)	6.47	0.72	10.30

변화 등의 차이에 기인하는 것으로 추측할 수 있으나 정확한 판단을 위해서는 시기, 동일 장소의 중금속함량조사의 계속적인 연구 및 해수 중 중금속 자연농도에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

3.6. 해조류 중금속에 대한 안전성 평가

해조류 섭취를 통해 인체에 흡수되는 중금속에 대한 안전성을 평가하기 위해, 해조류를 통해 섭취되는 중금속의 양과 FAO/WHO에서 설정한 인체허용 잠정주간섭취허용기준(PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake)²⁵을 비교, 평가하였다(Table 9).

본 연구에서 수행한 해조류 중금속 함량과 보건복지부의 2005년 국민건강영양조사결과²⁶ 1일 식품섭취량 자료로부터 중금속의 섭취량을 산출하여, 이 값을 PTWI와 비교하여 해조류 중금속에 대한 안전성을 평가하였다.

납에 대한 PTWI는 25 $\mu\text{gPb}/\text{kg}$ body weight/week 이다. 2005년 국민건강영양조사결과에 의하면 우리나라 국민 1일 해조류 평균 섭취량은 8.5 g, 한국인 인체치수 조사²⁷ 의하면 성인 평균체중은 62.8 kg으로 이를 적용하여 일일 납 섭취량을 산출하고 PTWI와 비교하였다. 그러므로 성인 1일 납 섭취량은 0.60 μg 이며, 주간 납 섭취량은 0.07 $\mu\text{gPb}/\text{kg}$ b.w/week로서 PTWI 25 $\mu\text{gPb}/\text{kg}$ b.w/week와 비교하여 0.27%에 해당되는 상당히 낮은 수치를 보였다.

카드뮴에 대한 PTWI는 7 $\mu\text{gCd}/\text{kg}$ body weight/week 이다. 2005년 국민건강영양조사결과와 한국인 인체치수 조사를 적용하여 일일 카드뮴 섭취량을 산출하고 PTWI와 비교하였다. 성인 1일 카드뮴 섭취량은 6.47 μg 이며, 주간 카드뮴 섭취량은 0.72 $\mu\text{gCd}/\text{kg}$ b.w/week로서 PTWI 7 $\mu\text{gPb}/\text{kg}$ b.w/week와 비교하여 10.30%에 해당되는 것으로 나타났다.

수은의 경우는 PTWI(5 $\mu\text{gHg}/\text{kg}$ body weight/week)와 비교하여 보면 우리나라 국민의 1일 수은 섭취량은 0.08 μg , 주간섭취량은 0.01 $\mu\text{gHg}/\text{kg}$ b.w/week로

서 0.17%에 해당되는 상당히 낮은 수준으로서 안전한 수준으로 판단되며, 과잉섭취로 인한 위해성은 거의 없는 것으로 생각된다. 이상과 같은 분석결과는 납 1.6%, 카드뮴 5.7%, 수은 0.1%로 보고한 식품의약품안전청의 결과²⁸와 납, 1.20%, 카드뮴 3.57%, 수은 0.07%로 보고한 목 등²⁹과 비교해 볼 때 수은은 비슷하였으나 납과 카드뮴은 차이를 보였다. 호주³⁰의 경우는 납 1~33%, 카드뮴 13~68%, 수은 1~35%로 보고하였다.

Lee 등³¹에 의하면 식품을 통한 미량금속 평균 섭취량은 납 21.2, 카드뮴 3.20, 수은 0.41 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ body weight/week이라고 보고하여 해조류를 통한 미량금속 섭취량은 전체 식품의 납 1.42%, 카드뮴 7.81%, 수은 0.85% 수준으로 추정된다. 그리고 우리 국민에 의한 납, 카드뮴, 수은의 식이 섭취량은 미국, 일본 및 유럽국가 등 다른 외국의 여러 국가들과 비교해 볼 때 중위권에 속하는 것으로 나타났다고 보고하여 식품을 통한 유해 미량금속 섭취량은 아직 안전한 수준으로 생각된다.

4. 결 론

우리나라 연안에서 생산되는 해조류 총 169건의 시료에 대한 중금속 함량을 비교한 결과, 김은 수은의 경우 동해안이, 납과 카드뮴은 남해안이 높게 검출되었다. 미역은 수은과 카드뮴의 경우 남해안, 납은 동해안이 높게 나타나 중금속별로 해안별 차이가 두드러졌다. 다시마의 경우 수은과 카드뮴은 남해안이 납은 동해안이 높게 나타났다. 파래는 수은, 납 그리고 카드뮴 모두 서해안이 높은 분석치를 나타냈고 툇은 수은과 카드뮴은 서해안, 납은 남해안의 결과치가 높았다. 각 해조류들을 분류별로 살펴보았을 때 수은, 납의 경우 갈조류에서, 카드뮴은 녹조류에서 가장 높게 검출되었다. 각 중금속별 상관관계를 분석하였을 때 녹조류에서 수은과 카드뮴에서 0.513($p < 0.01$), 카드뮴과 납에서 0.420($p < 0.05$)의 상관관계를 나타내었다. 농축계수는 녹조류의 경우 납 8,100, 카드뮴 9,114로 나타났고, 갈조류는 납 17,216, 카드뮴 2,434 홍조류의 경우 납 12,766, 카드뮴 5.857로 분석되었다. 또한 우리나라 국민이 해조류를 통해 섭취하는 수은, 납, 카드뮴 등의 중금속 주간섭취량은 FAO/WHO에서 중금속 안전성 평가를 위해 정한 잠정주간섭취허용량인 PTWI의 0.17~10.30% 수준으로 안전한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. F. G. Lowman, T. R. Rice, and F. A. Richards, *National Academy of Sciences*, 161-199 (1971).
2. 김영환, 김정호, 노재식, *Korean Jour. Botany*, **23**, 55-60 (1980).
3. 해양수산부, 어업생산통계(www.krei.re.kr) (2006).
4. 한국농촌경제연구원, 식품수급표 (2004).
5. B. G. Katzung, 'Basic and clinical Pharmacology', 4th. 748-749, Appleton & Lange, 1989.
6. W. N. Rom, 'Environmental and occupational medicine', 759-765, Little and Brown, London, 1992.
7. 유광식, 류석환, 김병삼, *J. Natural Sci.*, **1**(1), 23-29 (1991).
8. R. Fuge, and K. H. James, *Mar. Chem.*, **1**, 281-293, (1973).
9. 최순남, 이상엽, 정근희, 고원배, *Korean J. Soc. Food. SOC.* **14**(1), 25-32 (1998).
10. 김영옥, 관동대학교 (2000).
11. 김지희, 목종수, 박희연, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34**(7), 1041-1051 (2005).
12. KFDA (Korea Food and Drug Administration), 'Food Code', p. 45-46. Moonyoung press, Korea, 2000.
13. NFRDI (National Fisheries Research and Development Institute), 'Supplemented Chemical Composition of Marine Products in Korea', p.74-79, Korea, 1995.
14. 鹽見一雄. 藻類 47, 205-212 (1999).
15. 김장양, *Bull. Korean Fish. Soc.* **5**(3), 88-97 (1972).
16. 한봉순, 제주대학교 (1984).
17. 김신영, M. Sidharthan, 유용훈, 임치영, *Algae*, **18**(4), 349-354 (2003).
18. B. Hagerhall, *Bot. Mar.* **16**, 53-64 (1973).
19. 김정선, 차미선, 박근태, 이상준, *Journal of Environmental studies*, **17**, 15-24 (1999).
20. NFRDI (National Fisheries Research and Development Institute), 'NFRDI Research project report', p.365-377, Korea, 2002.
21. 한국농촌경제연구원, '식품수급표', p. 35-177. 한국, 2004.
22. 김장량, 한국수산학회지, **5**, 88-96 (1972).
23. 정길수, 여수대학교 (2003).
24. 황영옥, 박석기, 한국분석과학회, **19**(4), 342-351, (2006).
25. FAO, 'Summary of evaluations performed by the joint

- FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) ILSI, Geneva, 1994.
26. MOHW (Korea Ministry of Health & Welfare), 'The third Korea National Health and Nutrition Examination Survey', Korea, 2006.
27. 기술표준원, '제5차 한국인 인체 치수 조사' 산업자원부, 한국, 2004.
28. 식품의약품안전청, '식품과 중금속; 식품중 중금속은 과연 안전한가?' 한국, 1999.
29. Food Standards Australia NewZealand (FSANZ), 'The 20th Australian Total Diet Survey' http://www.foodstandards.gov.au/_srcfiles. 2003.
30. 목종수, 박희연, 김지희, 한국식품영양과학회지, **34**(9), 1464-1470 (2005).
31. S. R. Lee, and M. G. Lee, *J. Food Hyg Safety*, **16**, 324-332 (2001).