

碩士學位論文

濟州產 有用 海藻類中的 重金屬 含量에
對하여

A Study on the Contents Heavy Metals in Usable
Seaweeds in Cheju



濟州大學校大學院

食品工學科

韓 奉 順

1984年 12月 日

認 准 書

碩 士 學 位 論 文

濟州產 有用 海藻類中の 重金屬 含量에 對하여

A Study on the Contents of Heavy Metals in Usable Seaweeds in Cheju

指 導 教 授 朴 吉 淳

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함.



濟 州 大 學 校 大 學 院

食 品 工 學 科

韓 奉 順

위 工學碩士學位 論文을 認准함.

1984年 12月 日

委 員 長 :

委 員 :

委 員 :

目 次

Summary	2
I. 緒 論	4
II. 研 究 史	6
III. 材 料 및 方 法	10
IV. 結 果 및 考 察	15
摘 要	23
參 考 文 獻	25



Summary

Eight different species of marine algae which inhabit the four coastal areas of Chejusi. Moseulpo, Seogwipo, and Seongsanpo, each located in the north, west, south, and east of Cheju Island respectively, were analyzed for the contents of heavy metals in their dried substances.

1. Cadmium content was generally within the range of 0.05 ~ 2.44 ppm. *Sagassum fulvellum* was found to contain the highest Cadmium of 0.58 ~ 2.44 ppm(average 1.70 ppm) while *Hizikia fusiforme* to contain the lowest cadmium of 0.05 ~ 1.33 ppm(average 0.74 ppm). Compared with other areas of our country, the four areas find the content of cadmium in the eight species rather high, but still lower than the allowed standard value.

2. The content of lead was found to vary in the wide range of 0.05 ~ 4.66 ppm(average 2.96 ppm). Categorically *Codium fragile* was found to contain the highest amount of lead of 2.22 ~ 2.66 ppm(average 3.68 ppm), and *Hizikia fusiforme* to contain the lowest of 0.05 ~ 2.44 ppm(average 1.68 ppm). Compared with other areas of our country, the content of lead was rather high, but was still below the allowed standard value.

3. Copper was generally detected in the comparatively narrow range of 0.59 ~ 2.55 ppm(average 1.41 ppm). Categorically *Moristotheca papulosa* was

detected to contain the highest amount of copper of 2.55ppm, and *Sagassum fulvellum* to contain the lowest of 0.59 ~ 1.93ppm(average 1.12ppm). Compared with other areas of our country, these values were found to be remarkably low and below the allowed standard value.

4. Mercury content was found in the range of 0.05 ~ 0.74ppm with the species of *Hizikia fusiforme*, which showed the highest content of 0.05 ~ 0.74 ppm(average 0.33 ppm), and the species of *Moristotheca papulosa*, which was detected to contain mercury below the lowest detectable amount of 0.05 ppm. Regionally Moseulpo found many of its seven species to contain mercury below the lowest detection limit of 0.05 ppm, but the highest mercury content of 0.74 ppm was found in the species of *Hizikia fusiforme* there.

These values, which if converted in terms of their living bodies, will equal no more than 20 ~ 25 % of them, are generally found to be much lower than the safety standard values.

I. 緒 論

重金屬이 自然環境에 버려지면 모든 汚染物質의 最終集合處인 海域으로 流入되며 그 量의 微量일지라도 食物連鎖 經路를 따라 段階的으로 生物에 濃縮되는 物質로 注目되고 있으며 水産物을 攝取하는 人間에게도 막대한 被害를 입히게 되는 것이다. 그러므로 水産物이 食生活에 차지하는 比重으로 볼 때 水産物의 汚染은 큰 問題가 아닐 수 없다.

吉村(1968)에 依하면 日本 富山縣에서 이따이-이따이 病이라는 이름이 처음으로 公開된 것은 1955年 8月 4日 富山新聞 紙上이고, 1961年 萩野·小林·吉岡의 3人에 依해 이따이-이따이 病은 카드뮴 鑛毒에 의한 慢性中毒이라고 밝혀졌으며 카드뮴은 鑛山, 金屬製鍊, 化學工業, 鍍金 등의 廢水에 含有되어 있는데 이러한 廢水를 灌溉用水로 使用하면 土壤으로 부터 食品으로 移行이 되며 이러한 食品을 長期間 攝取하는 경우 카드뮴이 體內에 蓄積되어 이로 因한 中毒症狀으로 身體 各部位에 骨軟化症이 생기게 된다고 한다.

1950年代 日本 Minamata 灣에서 잡은 魚貝類를 攝取한 사람이 四肢麻痺, 言語障害, 視聽覺機能障害 等の 中樞神經障害는 水銀中毒에 依한 Minamata 病이라는 事實이 밝혀졌으며, 自然界에 存在하는 水銀은 遊離狀態로 存在하지 않고 60% 以上이 溶存有機物과 結合하고 있는데 그 중 問題가 되고 있는 것은 Alkyl 水銀이다.

Fuge와 James(1973)는 海水中 重金屬의 一次的 濃縮은 플랑크톤과 海藻類이며, 海藻類는 個體의 크기도 클 뿐만 아니라, 群落을 이루고 있으며

食用으로도 一部 利用되는 까닭에 沿岸 汚染의 指標로써 海藻類中の 重金
屬 濃度を 밝힐 必要가 있다고 하였다.

現在 濟州沿岸에는 産業廢水, 廢油, 生活下水 等を 그대로 放流하여 海洋
汚染을 增加시키고 있다. 그래서 濟州沿岸에서 生産되는 有用 海藻類에 對
한 重金屬 含量을 調査하여 汚染의 程度를 判斷하는 基礎資料로 提供코져
本 實驗을 實施하였다.



II. 研 究 史

紀元前 四世紀 히랍의 哲學者 Hippocrates 는 鉛中毒에 對해서 最初로 報告하였고, 또 16世紀 Paracelsus 는 金, 銀, 銅, 硫黃, 鉛, 亞鉛, 鐵, 水銀 등의 鑛物을 採掘하거나 製鍊 및 洗滌하는 곳에 從事하는 사람들은 肺, 胃, 腸에 障害가 온다고 하였다.

富山地方의 鑛毒의 原因物質이 亞鉛이 아니고 카드뮴에 依한 것이라고 밝혀졌는데 카드뮴은 化學的性質이 亞鉛과 비슷하고 天然에서도 ZnS 이 存在하고 있는곳에 CdS 은 ZnS 의 約 1/200 混在한다. 그래서 Zn鑛을 採鑛 또는 製鍊하는 工程에서는 항상 카드뮴이 排出되며 이에 依한 中毒이 일어날 수 있다. 水銀에 依한 人體의 慢性毒性에 關한 有名한 例는 日本의 Minamata 病이다. 水銀 및 水銀化合物은 少量이 攝取되더라도 人間을 비롯하여 一般生物에게도 有害하게 作用하므로 이를 取扱하는 데에는 여러가지로 制約이 가해져 왔다.

이와같은 規制의 背景은 보통 環境暴露에 依한 超長期慢性毒性의 立場에 입각한 것이지만 그 世界的인 認識은 Minamata 病이 契機로 시작된 것이다. 各國의 水銀規制를 보면 1968年 日本에서는 魚介類에 대한 環境汚染과 保健調査의 基礎概念으로서 厚生省 公害課가 都道府縣知事に 指示한 「水銀에 依한 環境汚染 暫定對策 要領」이 있으며, 1973年 「魚介類의 水銀의 暫定 規制値에 對하여」라는 것이 厚生省에서 發表되었다. 이 暫定 許容基準은 總水銀 0.4 ppm, 메틸水銀 0.3 ppm 이고 이 基準을 超過한 魚介類는 市場流通에서 排除한다고 되어 있다. 스웨덴에서는 製紙, 펄프공장이 有機水銀化合物

을 防腐劑로서 많이 使用하였기 때문에 水銀의 環境行政對策은 오래전 부터 講究되었고 또 研究報告도 日本 다음으로 많다. 그러나 日本과는 달리 法令에 의한 規制 基準方式을 原則적으로 취하지 않고 있다. 카나다는 水銀에 對하여 1969年 11月 中部의 南Saskatchewan川의 下流에서 10ppm의 水銀을 含有한 魚類가 發見됨으로써 問題가 惹起되었다. 1971年 漁業 林野省을 擴大하여 環境省을 設置하였고, 魚類中の 水銀 最大 許容基準을 0.5 ppm으로 定하였다. 美國에서는 0.5 ppm, 西獨에서는 保健省이 魚類 및 그 加工品中の 水銀의 最大 許容量이 總水銀으로 0.4ppm이지만 참치, 다랑어류, 淡水魚 등은 0.7 ppm으로 1973年 設定하였다.

납은 毒性和 蓄積性이 강한 金屬으로서 合金材料, 蓄電池, 農藥, 食品容器 製造等に 흔히 使用되기 때문에 問題가 되고 있다.

납은 뼈에 蓄積되며, 대단히 有毒하여 食慾減退, 貧血, 腹痛等を 誘發한다. Smith(1971)에 依하면 납은 攝取한 全量이 人體에 吸收되는 것이 아니고 胃腸으로 5~10%, 呼吸氣管을 通하여 約 30%까지 吸收된다고 한다. 납이 臨床症狀을 나타내고 限界濃度는 成人의 경우 血中濃度 $0.8 \mu\text{g}/\text{mg}$ 以上이며, 急性中毒을 일으키는 經口致死量은 $10 \text{g}/70 \text{kg}$ 이라고 報告되어 있다. 人體에 있어서 납은 90% 以上이 뼈 組織에 含有되어 있으며 血液中에 吸收된 납은 赤血球의 破壞를 促進시키고, 骨髓中에서 赤血球의 生成을 沮害시키며 赤血球中の 血色素는 Protoporphyrin 과 鐵이 結合된 Heme에 Globin 이 加해져서 生成되지만 납이 이 生成을 妨害하여 貧血을 招來한다고 한다.

鄭(1974)은 납中毒 患者에서는 腎機能 變化를 招來하여 腎性 糖尿가 생

기고 神經機能의 變化를 가져온다고 했으며, 김(1974)은 母乳로부터 幼兒에게 납이 옮겨지므로써 幼兒가 납 中毒을 일으킨 例를 發表하였고 또 妊婦의 血液內的 납은 胎盤膜을 通하여 胎兒에게 옮겨진다고 하였다.

Konrad 와 Kirkby(1978)는 납은 칼슘의 代謝機能을 模倣하므로써 칼슘이 助酵素로 作用하는 酵素活動을 阻害하여 毒性이 發生하며, 사람에 있어서 重要的 납 毒性의 例는 젊은이에게 頭腦損傷을 일으키는 것이며, 動物에 있어서는 공격적인 行動을 誘發한다고 하였다.

구리는 人體의 必須元素로 알려져 있으며 구리의 毒性은 납이나 水銀같이 直接毒性을 나타나지 않으나 60~100mg을 數個月 연속 服用하면 胃腸障害를 일으키며, 10~30mg을 數日間 服用하는 경우에는 障害를 일으키지 않은 것으로 알려져 있다.

Yang 등(1979), Kwon(1980)에 依하면 金屬中에서 水銀, 납, 카드뮴 등은 原來 食品에 含有된 것이 아니라 食品의 製造, 加工 또는 工場, 鑛山 등의 廢水나 肥料 農藥에서 由來되는 것으로 人體內에서 有害作用을 나타내며, 魚貝類와 플랑크톤等 水産物의 重金屬濃度에 對해서는 Westöö(1967), Williams 와 Weiss(1973), Topping(1973), Olson 등(1973), Ohara(1973), 元(1973), 石尾 등(1973), Freeman 등(1974), 熊谷와 佐伯(1977, 1978, 1983), 菊池 등(1978), 小林 등(1979), 上田와 武田(1979), 上村(1980)등의 많은 研究가 있으나 海藻類에 對해서는 Bryan(1969), Lunde(1970), 內田 등(1971), Fuge 와 James(1973) 金과 元(1974), 石井(1980) 등의 研究가 있다.

우리나라産 海藻類의 無機物에 對한 研究는 적은 편이나 特히 食用海藻類에 對한 重金屬 含量에 對해서는 金(1972), 金과 元(1974) Park 등(1977)

의 극히 적은 報告가 있을 뿐이다.

Wobeser 등(1970), Friberg 와 Voslal(1972) 등은 淡水魚의 水銀 汚染에 關하여 報告하면서 河川汚染의 深刻性을 時事하였고 孫과 丁(1981)은 漢江流域의 淡水魚中 總水銀 含量에 關하여 Stanley 와 Deborah(1971), Bebbington 등(1977)에 依하면 重金屬이 河川 및 沿岸海域으로 流入된 廢水中에 包含되어 食物連鎖 經路를 通하여 人體에서 中毒現象을 일으킨다고 하였다.

Ⅲ. 材 料 및 方 法

1. 試 料 採 取

試料은 1984年 6月 1日부터 7月 30日 사이에 濟州의 東西南北에 位置한 主要浦口 沿岸인 濟州市 西埠頭와 城山浦에서 미역(*Undaria pinnatifida*), 툇(*Hizikia fusiforme*), 우뭇가사리(*Gelidium amansii*), 모자반(*Sargassum fulvellum*), 청각(*Codium fragile*), 감태(*Ecklonia cava*)의 六種類와 慕瑟浦에서는 진두발(*Chondrus ocellatus*)을 합쳐 七種類, 西歸浦에서는 갈래곰보(*Moristotheca papulosa*)를 합쳐 七種類の 海藻類를 沿岸海域에서 任意 選定하여 海女에 依해 直接 採取한 後 實驗室로 運搬하여 수도수와 脫이온수로 가볍게 洗滌하여 陰地에서 風乾시켜 重金屬 分析用 試料로 使用하였다. 試料採取 地點은 Fig. 1에 表示하였다.

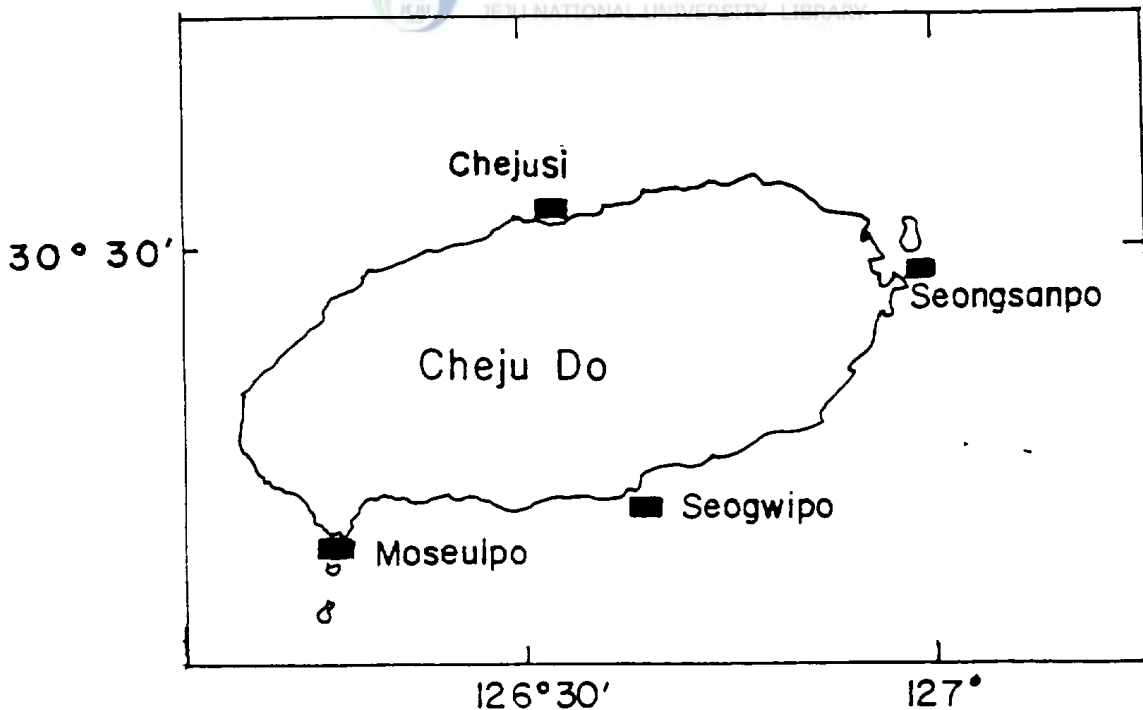


Fig. 1. Sampling Stations

2. 試藥 및 裝置

가. 試藥

實驗에 使用된 試藥은 모두 特級을 使用하였으며, 各 金屬의 標準溶液은 APHA, AWWA 와 WPCF (1981) 方法에 依하여 다음과 같이 만들어 파이렉스 유리병에 保管하고 使用時 必要 濃度로 稀釋하였다.

○ 카드뮴 標準溶液 : 金屬카드뮴 (WAKO 特級) 0.100g 을 10% 窒酸 50 ml 에 溶解시켜 물중탕 위에서 加熱하여 窒素酸化合物을 除去한 後 冷却시켜 증류수로 1 l 로 하였다 ($1\text{ ml} = 100\ \mu\text{g Cd}$).

○ 납 標準溶液 : 110 °C 에서 乾燥시킨 窒酸납 (WAKO 特級) 0.160g 을 窒酸 (1+99) 約 100 ml 에 溶解시켜 증류수로 1 l 로 하였다 ($1\text{ ml} = 100\ \mu\text{g Pb}$).

○ 구리 標準溶液 : 黃酸구리 (WAKO 特級) 0.393g 을 증류수에 溶解시켜 黃酸 (1+2) 2 滴을 加한 後 증류수로 1 l 로 하였다 ($1\text{ ml} = 100\ \mu\text{g Cu}$).

○ 水銀 標準溶液 : 鹽化第二水銀 (WAKO 特級) 0.135g 을 증류수 700 ml 에 溶解시킨 後 窒酸 (1+99) 10 ml 와 증류수를 加하여 1 l 로 하였다 ($1\text{ ml} = 100\ \mu\text{g Hg}$).

나. 裝置

本 實驗에 使用된 機器는 Atomic absorption spectrophotometry; (Instrumentation laboratory Model IL-251) 을 使用하였고 分析條件은 Table 1 과 같다.

Table 1. Analytical conditions of IL-251 atomic absorption spectrophotometer

Condition	Element			
	Hg	Cd	Pb	Cu
Wave length (nm)	253.3	228.2	216.5	324.1
Lamp current (mA)	-	3	55	5
Band pass (nm)	-	1.0	1.0	1.0
Photomultiplier voltage (mv)	-	530	700	460
Buner height (cm)	9.5	3.0	3.0	3.0
Oxidant flow rate (SCFH)	-	12.0	12.0	12.0
Acetylene flow rate (SCFH)	-	2.0	2.0	2.0



3. 定量方法

가. 카드뮴, 납, 구리의 定量

海藻類中の 重金屬 定量은 神奈川懸 公害센터의 濕式分解 - 原子吸光光度法 (1971)에 따랐다.

即 風乾 試料 約 5g을 500ml Kjeldahl-flask에 取하고 물 30ml에 濃 窒酸 30ml를 加하여 잘 振盪 混合시킨 後 注意하여 黃酸 20ml를 徐徐히 加한 後 直火로 褐色 煙氣가 發生하지 않을 때 까지 加熱한다. 이때 液의 色이 無色이나 淡黃色이 될때까지 이 操作을 反復한다. 맑은 分解液은 冷却後 물 約 50ml와 飽和 옥살산 암모늄 溶液 25ml를 加하여 白色 煙氣가 發生할 때 까지 直火로 加熱한다. 冷却後 물을 加하여 正確히 100

ml로 하고 試驗溶液으로 한다.

이 試驗 溶液 20 ml 및 空試驗 溶液 20 ml를 100 ml 메스플라스크에 取하고 물 30 ml를 加한後 25 % 구연산 2 암모늄 溶液 10 ml를 加한다. 여기에 Bromthymol Blue 指示藥 3~4 滴을 加하여 溶液의 色이 黃色에서 綠色으로 될 때까지 암모니아수로 中和시킨다. 여기에 黃酸암모늄 溶液 (40 → 100) 10 ml에 물을 加하여 100 ml로 한다. 이 溶液을 250 ml 分液漏斗에 옮기고 1% sodium diethyl dithio carbamate (DDTC) 10 ml를 加하여 혼든 후 數分間 靜置한다. methyl isobutyl ketone (MIBK) 20 ml를 加하여 5 分間 맹렬히 振盪한 後 靜置한다. 數分後 MIBK 層이 分離되면 마개있는 試驗管에 MIBK 層을 分取하여 原子吸光 光度計의 공기-아세틸렌 불꽃中에 噴霧하여 吸光度를 測定한다.

별도로 試料를 使用하지 않고 上記와 같이 操作하여 空試驗 溶液으로 한다. 計算式은 다음과 같다.

$$C \text{ (mg/kg)} = a \times \frac{A - Ab}{As - Ao} \times \frac{\text{시험용액전량 (ml)}}{V} \times \frac{1}{\text{試料採取量(g)}}$$

a : 分析에 使用된 標準溶液中的 金屬의 μg 數

V : 試料溶液 取한量 (ml)

A : Sample Absorbance

Ab: Sample blank

As: Standard Absorbance

Ao: Standard blank

나. 水銀 定量

水銀 定量은 山縣과 大喜多(1973)의 濕式分解法에 따랐다.

即 風乾試料 約 10 g을 500 ml 環低플라스크에 取하고 물 10 ml와 濃 窒酸 20 ml를 加한 다음 注意하면서 濃黃酸 20 ml를 徐徐히 加한다. 還流 冷却管을 부착하여 石錦上에서 直火로 褐色 煙氣가 發生하지 않을 때 까 지 加熱한다. 이때 分解物이 無色 또는 淡黃色의 맑은 液으로 되지 않을 때는 冷却시킨 다음 다시 濃窒酸 5 ml를 加하고 같은 方法으로 加熱하여 分解物이 無色 또는 淡黃色의 透明한 液이 될 때 까지 이 操作을 反復 한다.

冷却後 물 50 ml와 尿素溶液(1→10) 10 ml를 加하여 還流冷却管을 부착 10 分間 加熱시킨다. 冷却後 과망간산칼륨 1 g을 加하여 때때로 흔들어 주 면서 約 10 分間 放置한다. 液의 紫色이 없으면 다시 과망간산칼륨 1 g을 加하여 때때로 흔들어 주면서 約 10 分間 放置한다. 이런 操作을 液 의 紫紅色이 남을 때 까지 되풀이 한 다음 約 20 分間 加熱한다. 이때 液의 紫紅色이 없으면 과망간산칼륨 添加 및 加熱操作을 다시 2回 더 되풀이 한다.

冷却後 液의 色이 無色 透明하게 될때 까지 20% 鹽酸하이드로옥실아 민溶液을 加한 다음 分解液을 메스실린더에 옮기고 10% 鹽化第一주석 10 ml를 加하고 플라스크 및 冷却管을 脫이온수로 씻어 같이 합한 다음 脫이온수를 加하여 300 ml로 하고 이것을 試驗液으로 한다. 空試驗液도 같 은 操作으로 만든다.

計算은 위의 카드뮴 計算式과 같은 方法으로 한다.

IV. 結 果 및 考 察

1. 카드뮴

採取 地域別, 種類別 카드뮴 含量은 Table 2와 같다. 全體的 範圍는 0.05 ~ 2.44ppm이며 그 變動範圍가 크다.

Table 2. The contents of cadmium in seaweeds of Cheju coast
(mg/kg, dry base)

Species	Produced area			
	Chejusi	Moseulpo	Seogwipo	Seongsanpo
<i>Undaria pinnatifida</i>	0.77	0.86	0.49	1.55
<i>Hizikia fusiforme</i>	1.33	0.36	1.22	< 0.05
<i>Gelidium amansii</i>	1.12	0.45	0.37	1.24
<i>Sargassum fulvellum</i>	2.23	0.58	1.56	2.44
<i>Codium fragile</i>	0.77	0.49	1.09	0.67
<i>Ecklonia cava</i>	1.17	1.70	0.98	1.33
<i>Chondrus ocellatus</i>	-	0.78	-	-
<i>Moristotheca papulosa</i>	-	-	1.45	-

種類別로는 모자반이 0.58~2.44 ppm (平均 1.70 ppm) 으로 가장 높고 갈래곰보 1.45 ppm, 감태 0.98 ~ 1.70 ppm (平均 1.30 ppm), 미역 0.49 ~ 1.55 ppm (平均 0.92 ppm), 우뚝가사리 0.37 ~ 1.24 ppm (平均 0.80 ppm), 진두발 0.78 ppm, 청각

0.49 ~ 1.09 ppm (平均 0.76 ppm), 툫이 0.05 ~ 1.33 ppm(平均 0.74 ppm)의 順으로 적은값을 나타내었다. 金(1972)에 의하면 韓國產 主要 食用 海藻中の 카드뮴, 含量에 對한 實驗에서 全試料의 範圍는 0.02 ~ 1.48 ppm을 나타냈고 種類別로는 툫이 0.41 ~ 1.18 ppm (平均 0.97 ppm)으로 가장 높았고 모자반 0.02 ~ 1.48 ppm(平均 0.74 ppm), 청각 0.52 ppm, 미역은 0.03 ~ 0.63 ppm (平均 0.33 ppm)으로 報告하였는데 本 實驗結果와 比較하여 볼 때 濟州沿岸 海藻類中 청각은 비슷한 값을 나타내고 툫은 보다 낮은 값을 나타내었으며 모자반과 미역은 다소 上廻하는 값을 나타내고 있다. 이와같이 相異한 結果는 試料의 採取時期와 地域에 따른 差異라고 생각되어지나 이같은 問題는 앞으로 究明되어져야 할 課題라고 생각된다.

食品中 카드뮴의 許容量은 日本에서 玄米가 1.0 ppm으로 되어 있으나 水産物에 對해서는 아직 定해져 있지 않다. Stanley 와 Deborah(1971)는 美國에서 貝類中 카드뮴의 暫定危險 限界量은 참굴에서 東北地方은 3.5ppm, 南部地方은 1.5 ppm으로 잡고 있으나 우리나라에서는 魚貝類의 攝取量이 많으므로 1.5 ppm 보다 낮게 잡아야 할 것이다. 1969年 日本 厚生省 公害課에서는 카드뮴의 一日 安全 攝取量을 0.3 mg 以下라고 하였는데 우리나라에서는 海藻類에 있어서 카드뮴의 許容基準은 아직 定해져 있지 않으나 海藻類는 바다에 棲息하는 까닭에 農産物 보다는 自然含量이 높으리라 짐작되지만 海藻類의 一日 平均 攝取量이 쌀이나 다른 農産物보다 훨씬 적으므로 許容基準을 높여도 무방하며, 乾燥 海藻類의 一日 平均 攝取量은 10 g 以下라고 본다면 乾燥 海藻類에 있어서는 3 ppm까지도 許容될 수 있다 (金, 1972). 그러므로 濟州沿岸 海藻類는 아직은 카드뮴 含量에 있어서 安全하다고 할 수 있다.

2. 납

採取 地域別, 種類別 납 含量은 Table 3과 같다. 납 含量의 全體的 變動範圍는 0.05 ~ 4.66 ppm이며 地域別 變動範圍가 크다. 種類別로는 청각이 2.22 ~ 4.66 ppm(平均 3.68 ppm)으로 가장 높고 감태 1.34 ~ 4.27 ppm(平均 3.27 ppm), 갈래곰보 3.97 ppm, 진두발 3.03 ppm, 우뭇가사리 1.99 ~ 3.84 ppm(平均 2.79 ppm), 모자반 2.09 ~ 3.04 ppm(平均 2.70 ppm), 미역 0.22 ~ 4.05 ppm(平均 2.63 ppm), 툇 0.05 ~ 2.44 ppm(平均 1.68 ppm)順으로 적게 나타났다. 金(1972), 金과 元(1974)은 모자반이 各各 0.25 ~ 1.22 ppm(平均 0.67 ppm),

Table 3. The contents of lead in seaweeds of Cheju coast
(mg/kg, dry base)

Species	Produced area			
	Chejusi	Moseulpo	Seogwipo	Seongsanpo
<i>Undaria pinnatifida</i>	4.02	2.23	0.22	4.05
<i>Hizikia fusiforme</i>	2.03	2.21	2.44	0.05
<i>Gelidium amansii</i>	3.84	3.08	1.99	2.25
<i>Sagassum fulvellum</i>	2.65	2.09	3.04	3.03
<i>Codium fragile</i>	4.66	4.00	2.22	3.84
<i>Ecklonia cava</i>	4.27	3.33	1.34	4.13
<i>Chondrus ocellatus</i>	-	3.03	-	-
<i>Moristotheca papulosa</i>	-	-	3.97	-

0.8 ~ 2.2 ppm (平均 1.4 ppm)이고 미역이 0.38 ~ 1.00 ppm (平均 0.63 ppm), 0.8 ~ 5.0 ppm (平均 2.3 ppm)으로 報告하였는데 이를 보면 一般的으로 濟州沿岸 海藻類中の 납 含量이 높은 傾向을 나타내고 있다.

이는 濟州島가 第三紀末 플라이오세에서 第四紀에 이르는 火山活動에 依해 生成된 아스피테型 火山島로써 玄武岩, 粗面安山岩의 火山岩類와 火山碎屑物 및 堆積岩類가 分布되어 있는데 (Won, 1976), 海底堆積物中の 납 含量은 濟州島 周圍에서 9.2 ~ 23.4 ppm (平均 15.7 ppm)이고 南海 沿岸에서는 3 ~ 27 ppm (平均 8.6 ppm)으로 濟州島 周圍가 多少 높은 값을 나타내고 있다 (石과 朴, 1983). 그래서 이곳에 棲息하는 海藻類의 납 含量이 높다고 생각된다.

납의 許容基準은 美國에서 野菜類 7 ppm, 一般食品 2.75 ppm이고 水産物은 캐나다에서 10 ppm으로 定해져 있다. 이것을 基準으로 한다면 濟州沿岸 海藻類中 납 含量은 乾燥 海藻類일지라도 安全한 狀態이다.

3. 구 리

採取 地域別, 種類別 구리 含量은 Table 4와 같다. 全體的인 變動範圍는 0.59 ~ 2.55 ppm이며 比較的 變動範圍가 적다.

種類別로는 西歸浦 海域에서만 棲息하는 갈래곰보가 2.55 ppm으로 높은 편이다.

우뭇가사리는 1.27 ~ 2.42 ppm (平均 1.86 ppm), 청각 1.19 ~ 2.11 ppm (平均 1.59 ppm), 진두발 1.42 ppm, 툫 0.73 ~ 1.51 ppm (平均 1.24 ppm), 감태 0.92 ~ 1.45 ppm

Table 4. The contents of copper in seaweeds of Cheju coast
(mg/kg, dry base)

Species	Produced area			
	Chejusi	Moseulpo	Seogwipo	Seongsanpo
<i>Undaria pinnatifida</i>	1.08	1.38	1.38	0.84
<i>Hizikia fusiforme</i>	1.51	0.73	1.37	1.33
<i>Gelidium amansii</i>	2.42	1.27	2.29	1.44
<i>Sargassum fulvellum</i>	0.59	0.87	1.93	1.08
<i>Codium fragile</i>	1.49	1.19	2.11	1.58
<i>Ecklonia cava</i>	0.97	0.92	1.38	1.45
<i>Chondrus ocellatus</i>	-	1.42	-	-
<i>Moristotheca papulosa</i>			2.55	-

(平均 1.18 ppm), 미역 0.84~1.38 ppm (平均 1.17 ppm), 모자반 0.59~1.93 ppm (平均 1.12 ppm) 順으로 적게 나타났다. 이들 값은 우리나라 다른 海域에서 生産된 海藻類보다 낮은 값인데 이는 南海岸 堆積物中の 구리 濃도가 平均 23.2 ppm 인데 반하여 濟州島 周圍 堆積物中の 구리 含量은 平均 10.5 ppm (石과 朴, 1983)으로 낮기 때문에 起因된 것이라 생각된다.

日本 分析化學會 關東支部編(1972)에 依하면 食品中の 구리 濃도는 原來 높아서 非汚染 食品에서도 0.1~10 ppm, 때로는 20 ppm 까지도 나타나는 수가 있다고 하며 貝類에 있어서 濃도가 더 높다고 한다. 이런 점으로 보아 濟州産 海藻類의 구리 濃도는 높지 않다고 생각된다. 그러나 食品中の 구리

濃度は 그 範圍가 크므로 一律적으로 許容量을 定하기가 어려울 뿐만 아니라 아직은 各 食品에 對하여 그 許容量이 定해져 있지 않다.

日本에서는 許容基準이 一般적으로 2 ppm 이고 美國에서는 貝類中 暫定危險 限界量은 참굴 42 ppm, 백합 10 ~ 25 ppm(Stanley 와 Deborah, 1971)이며 Australia 에서는 水産物이 許容基準을 30 ppm(Bebbington 등, 1977)으로 定하고 있다. 本 實驗結果 이들과 比較할 때 濟州沿岸의 海藻類中 구리 濃度는 훨씬 적은 含量을 나타내고 있다.

4. 水 銀

採取 地域別, 種類別 水銀含量은 Table 5와 같다.

Table 5. The contents of mercury in seaweeds of Cheju coast
(mg/kg, dry base)

Species	Produced area			
	Chejusi	Moseulpo	Seogwipo	Seongsanpo
<i>Undaria pinnatifida</i>	0.13	0.09	0.29	0.14
<i>Hizikia fusiforme</i>	0.06	0.74	< 0.05	0.45
<i>Gelidium amansii</i>	0.57	< 0.05	0.22	0.07
<i>Sagassum fulvellum</i>	0.16	< 0.05	0.09	< 0.05
<i>Codium fragile</i>	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.19
<i>Ecklonia cava</i>	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.43
<i>Chondrus ocellatus</i>	-	0.34	-	-
<i>Moristotheca papulosa</i>	-	-	< 0.05	-

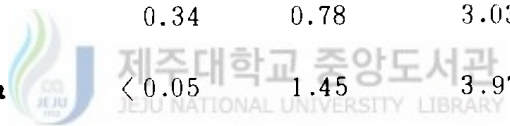
全地域을 통하여 그 含量이 0.05 ~ 0.74 ppm의 範圍에 있으며 1.0 ppm 을 넘는 것은 없었다. 種類別로는 진두발이 0.34 ppm으로 가장 높고 툇이 0.05 ~ 0.74 ppm (平均 0.33 ppm), 우뭇가사리 0.05 ~ 0.57 ppm (平均 0.23 ppm), 미역 0.09 ~ 0.29 ppm (平均 0.16 ppm), 감태 0.05 ~ 0.43 ppm (平均 0.15 ppm), 청각 0.05 ~ 0.19 ppm), 갈래곰보 0.05 ppm 이하의 順으로 나타났다. 그러나 特記할 만한 것은 擘瑟浦産에서 0.05 ppm 이하의 種類가 많은 반면 툇에 있어서는 全地域을 통하여 가장 높은 含量을 나타내고 있다는 事實이다. 金(1972)의 報告에 따르면 우리나라 全海域을 통하여 0.02 ~ 0.52 ppm 範圍였으며 역시 1.0 ppm 을 넘는 것은 없었다.

食品에 있어서 總水銀의 許容基準은 各 食品마다 다르지만 魚貝類에 있어서는 美國은 0.5 ppm, 日本과 西歐는 1.0 ppm을 取하고 있다. 海藻類에 있어서는 分明치는 않으나 一日 平均 攝取量이 魚貝類보다 적으므로 許容基準은 1.0 ppm 以上으로 잡아도 무방할 것으로 생각되어 진다. 그렇게 보면 濟州沿岸 海藻類는 아직은 水銀含量에 있어서 安全하다고 할 수 있다. 그러나 海藻類에 있어서 水銀의 自然含量이 밝혀지지 않았으므로 本 實驗의 結果와 같이 種類에 따라서 含量變動範圍가 相當히 크다는 것은 人爲的 汚染이 全然 加해지지 않았다고는 볼 수 없다.

濟州産 海藻類의 各 重金屬 平均 濃度는 Table 6과 같다. 이것을 金(1972), 金과 元(1974)의 結果와 比較하여보면 水銀과 카드뮴은 別 差異가 없는 반면 납의 濃度는 높고 구리의 濃度는 낮게 나타나는 반대 現象을 보였다.

Table 6. The mean of the heavy metal concentrations in the seaweeds of Cheju coast (mg/kg, dry base)

Species \ Element	Hg	Cd	Pb	Cu
<i>Undaria pinnatifida</i>	0.16	0.92	2.63	1.17
<i>Hizikia fusiforme</i>	0.33	0.74	1.68	1.24
<i>Gelidium amansii</i>	0.23	0.80	2.79	1.86
<i>Sargassum fulvellum</i>	0.09	1.70	2.70	1.12
<i>Codium fragile</i>	0.09	0.76	3.68	1.59
<i>Ecklonia cava</i>	0.15	1.30	3.27	1.18
<i>Chondrus ocellatus</i>	0.34	0.78	3.03	1.42
<i>Moristotheca papulosa</i>	< 0.05	1.45	3.97	2.55



摘 要

濟州의 東西南北으로 位置한 濟州市, 慕瑟浦, 西歸浦, 城山浦, 沿岸海域에 棲息하는 海藻類 八鍾類中の 重金屬 含量 分布를 調査하였다.

1. 카드뮴은 全體적으로 0.05 ~ 2.44 ppm 範圍에 있으며 모자반이 0.58 ~ 2.44 ppm (平均 1.70 ppm) 으로서 가장 높고 툫이 0.05 ~ 1.33 ppm (平均 0.74 ppm) 으로 가장 낮으며 우리나라 다른 地域과 比較해 보면 약간 높은 편이었으나 許容基準 以下였다.

2. 납은 全體적으로 0.05 ~ 4.66 ppm (平均 2.96 ppm) 이며 變動範圍가 컸다. 種類別로는 청각이 2.22 ~ 4.66 ppm (平均 3.68 ppm) 으로 가장 높고 툫이 0.05 ~ 2.44 ppm (平均 1.68 ppm) 으로 가장 낮으며 우리나라 다른 地域과 比較해 보면 높은 편이었으나 許容基準 以下였다.

3. 구리는 全體적으로 0.59 ~ 2.55 ppm (平均 1.41 ppm) 으로 比較的 變動範圍가 적었다. 種類別로는 갈래곰보가 2.55 ppm 으로 높고, 모자반이 0.59 ~ 1.93 ppm (平均 1.12 ppm) 으로 가장 낮으며 우리나라 다른 地域과 比較하면 훨씬 낮은 값이며 許容基準 以下였다.

4. 水銀은 0.05 ~ 0.74 ppm 의 範圍에 있으며 種類別로는 툫이 0.05 ~ 0.74 ppm (平均 0.33 ppm) 으로 가장 높고 갈래곰보는 0.05 ppm 以下로 檢出限界 미만이었다. 地域別로는 慕瑟浦産이 檢出限界 미만인 것이 많은 반면 툫이 0.74 ppm 으로 가장 높은 값을 나타내고 있다. 이 값은 生體에 對한 값으로 換算하면 乾燥物의 20 ~ 25 % 밖에 되지 않으며 全般的으로 安全基準값보다 낮다.

謝 辭

本 研究를 指導하이 주신 朴吉淳 教授님 그리고 本 論文을 校閱하이 주신 宋大鎭 博士님, 河礎桓 教授님 또한 많은 指導 助言을 주신 姜泳周 教授님, 金在河 教授님, 金洙賢 博士님 그리고 實驗遂行에 物心兩面으로 많은 도움을 준 釜山水產大學 環境工學科 梁秉洙 教授님께도 깊은 感謝를 드리며 資料 및 原稿整理를 도와준 分析化學室 學友 및 食品工學科 大學院生 여러분께도 깊은 謝意를 表합니다.

또한 濟州中學校 梁東羲 校長 先生님을 비롯한 教職員 先生님 특히 오늘이 있기까지 後援해 주신 家族들에게도 衷心으로 感謝 드립니다.



参 考 文 献

1. APHA, AWWA and WPCF. 1981. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 15 th Ed. pp.152 - 154.
2. Bebbington, G. N., N. J. Mackay, R. Chuojka, R. J. Williams, A. Dunn and E. H. Auty. 1977. Heavy metals, selenium and arsenic in nine species of Australian commercial fish. Aust. J. Mar. Freshwater Res., 28, 277-286.
3. Bryan, G. W. 1969. The absorption of zinc and other metals by the brown seaweed, *Laminaria digitata*. J. Mar. Biol. Assoc. U. K., 49, 225 - 243.
4. 鄭奎徹. 1974. 鉛中毒의 發生과 診斷. 大韓醫學協會誌. 17, 319 - 324.
5. Freeman, H. C., D. A. Horne, B. McTague and M. McMenemy, 1974. Mercury in Canadian Atlantic coast fish and shellish. J. Fish. Res. Board Can., 31, 369-372.
6. Friberg, L. and J. Voslal. 1972. Mercury in the environment, CRC Press. Cleveland Ohio, p.215.
7. Fuge, R. and K. H. James. 1973. Trace metal concentrations in brown seaweeds, Candigan Bay. Wales. Mar. Chem., 1, 281 - 293.
8. 石井紀明, 鈴木 讓, 松葉滿江, 小柳 卓. 1980. 海産生物中の微量元素の定量 - III, 藻体における微量元素の分布について. 日本水産學會誌, 46, 185 - 189.
9. 石尾眞彌, 大庭信良, 田中淑人, 田所尙二郎. 1973. 有明海の底土, 魚貝類およびアサクサノリのカドミウム含量およびそれらの分布について. 日本水産學會誌, 39, 705 - 712.

10. 神奈川懸弘濟會. 1971. 公害關係の分析法と解説. pp. 6-16, 55.
11. 日本分析化學會關東支部編. 1972. 公害分析指針, 食品編 1-a, 共立出版. p.51.
12. 上村俊一. 1980. 主要貝類の生長と重金屬濃度との關係. 日本水產學會誌, 46, 79-82.
13. 菊池武昭, 本多均, 石川美雪, 山中英明, 天野慶之. 1978. 魚体からの水銀排出. 日本水產學會誌, 44, 217-222.
14. 김동준. 1974. 生活環境속의 鉛과 健康. 大韓醫學協會誌, 17, 331-336.
15. 金章亮. 1972. 韓國産 主要 食用 海藻類中の 水銀 카드뮴 납 및 구리의 含量. 韓國水產學會誌, 5, 88-96.
16. 金章亮, 元鍾勳. 1974. 水營灣 養殖 지역, 모자반 및 環境海水의 水銀, 카드뮴, 납, 구리의 濃度에 對하여. 韓國水產學會誌, 7, 169-178.
17. 小林隆輔, 平田恵美子, 鹽見一雄, 山中英明, 菊池武昭. 1979. 深海性魚類の重金屬含量. 日本水產學會誌, 45, 493-497.
18. Konrad, M. and E. A. Kirkby. 1978. Principles of plant Nutrition, International potash Institute, Switzerland. p.517.
19. 熊谷洋, 佐伯清子. 1977. 水蒸氣蒸留法による魚介類中のアルキル水銀定量について. 日本水產學會誌, 43, 755-759.
20. _____, _____. 1978. 沿岸魚介類の總水銀, アルキル水銀およびメチル水銀含量について. 日本水產學會誌, 44, 807-811.
21. _____, _____. 1983. 天然および養殖トラフグの重金屬含量について. 日本水產學會誌, 49, 1253-1256.
22. Kwon, B. M 1980. A study on the current status of food pollution and its

- preservative measures in korea. M. D. thesis, Chung-Ang University.
23. Lunde, G. 1970. Analysis of trace elements in seaweed. *J. Sci. Food Agr.*, 21, 416-418.
24. Ohara, J. 1973. Cadmium uptake by fiddler crabs exposed to temperature and salinity stress. *J. Fish. Res. Board Can.*, 30, 846-848.
25. Olson, K. R., H. L. Bergman and P. O. Formm. 1973. Uptake of methylmercuric chloride and mercuric chloride by trout; A study of uptake pathways into the whole animal and uptake by erythrocytes in vitro. *J. Fish. Res. Board Can.*, 30, 1293-1299.
26. Park, C. K., K. R. Yang and I. K. Lee. 1977. Trace metals in several edible marine algae of korea. *J. Ocean. Soc. Korea*, 12, 41-47.
27. 石奉出, 朴炳權. 1983. 濟州島周圍 및 南海沿岸 堆積物中の 重金屬 含量. 韓國海洋學會誌, 18, 29-42.
28. Smith, B. D. 1971. Lead poisoning - a growing hazard to public health. *Chem. Britain*, 7, 54-56.
29. 孫東憲, 丁海允. 1981. 漢江流域의 淡水魚中 總水銀 含量에 關한 研究. 環境保全協會誌, 2, 86-96.
30. Stanley, D. R. and S. W. Deborah. 1971. Proceedings seventh national shellfish sanitation workshop. *F. D. A.*, 30-35.
31. Topping, G. 1973. Heavy metals in fish from Scottish waters. *Aquaculture*, 1, 373-377.
32. 內田 泰, 榎本則行, 宮口尹男. 1971. 有明海・八代海における魚貝類および藻類

- 中の水銀およびカドミウム含量. 佐賀大學農學部彙報, 32, 45-49.
33. 上田 正, 武田道夫. 1979. バイ類の水銀レバル. 日本水産學會誌, 45, 763-769.
34. Westöö, G. 1967. Determination of methylmercury in fish, egg, meat and liver. Acta Chem. Scand., 21, 1790-1800.
35. Williams, P. M. and H. V. Weiss. 1973. Mercury in the marine environment; Concentration in sea water and in a pelagic food chain. J. Fish. Res. Board Can., 30, 293-295.
36. Wobeser, G., N. O. Nielson., R. H. Dunlop., F. M. Atton. 1970. Mercury concentration in tissue of fish from the Saskatchewan River. J. Fish. Res. Board Can., 27, 830-837.
37. 元鍾勳. 1973. 韓國産 魚貝類中の 水銀, 카드뮴, 납, 구리의 含量. 韓國水産學會誌, 6, 1-19.
38. Won, C. K. 1976. Study of petro-chemistry of volcanic rocks in Cheju Island. J. Geol. Soc. Korea, 12, 207-226.
39. Yang, J. S., S. R. Lee and C. S. Rho. 1970. Mercury and cadmium concentrations of brown rice produced in Korea. Korean, J. Food Sci. Technol. 11, 176-181.
40. 山縣 登, 大喜多敏一. 1973. 環境汚染分析法. 5, 大日本圖書, 東京. pp.94-95.
41. 吉村 功. 1968. イタイイタイ病鑛毒説の追及. 科學, 38, 615-621.