

한국 연안 해조류의 미량금속 함량

김지희 · 목종수[†] · 박희연

국립수산과학원 식품위생팀

Trace Metal Contents in Seaweeds from Korean Coastal Area

Ji-Hoe Kim, Jong-Soo Mok[†] and Hee-Yeon Park

Food Sanitation Research Team, National Fisheries Research & Development Institute, Busan 619-902, Korea

Abstract

In order to assure the safety of the seaweeds, we measured the contents of the trace metals in the seaweeds harvested from Korean coastal area. We collected 620 marine algal samples from fourteen areas, and then analyzed the trace metals such as Hg, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. The contents of Hg, Cd, Ni and Mn were higher in the seaweeds collected from Chungnam Taean area. The contents of Cr and Cu were higher in the seaweeds collected from Yeongdeok and Tongyeong area, respectively. And Pb and Zn were highly detected from the seaweeds of Ulsan area. The mean levels of trace metals were high in the order of Zn ($48.02 \pm 41.20 \mu\text{g/g}$) > Mn ($34.63 \pm 38.95 \mu\text{g/g}$) > Cu ($6.29 \pm 6.52 \mu\text{g/g}$) > Ni ($2.17 \pm 4.00 \mu\text{g/g}$) > Cr ($1.61 \pm 2.35 \mu\text{g/g}$) > Pb ($1.28 \pm 2.37 \mu\text{g/g}$) > Cd ($0.67 \pm 0.75 \mu\text{g/g}$) > Hg ($0.02 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$). Zn was consistently most abundant metal in all samples, followed by Mn and Cu, which are very important for human health. There were higher contents of Hg and Cd in brown algae, the contents of Cr, Cu, Mn, Ni and Pb in green algae, the content of Zn in red algae among them. Additionally, significant linear correlations were observed between a total 28 different pairs of metals, of them, the correlation factor between Cr and Ni showed the highest ($r=0.374$, $p<0.001$). The trace metal contents of seaweeds varied with habitats and kinds of samples, nevertheless they showed very safe level in edible seaweeds tested. *Scytosiphon lomentaria*, which has been known as a little use of food, have shown a clear selectivity for Cr and Pb. Among non-edible seaweeds, *Sargassum thunbergii* for both Cd and Mn, *Lomentaria hakodatensis* for Ni and *Grateloupia prolongata* for Zn have shown a clear selectivity, respectively. Therefore, these seaweeds could be useful as bioindicator for each trace metal pollution.

Key words: seaweed, trace metal, safety of seaweeds, bioindicator

서 론

해조류는 육상의 일반 야채류와 마찬가지로 단백질, 지질, 탄수화물 등 일반 영양성분을 함유하고 있고, 육상 야채류에 비하여는 다양한 종류의 미네랄을 풍부하게 함유하고 있는데, 특히 칼슘, 마그네슘, 요오드, 철, 아연 등 필수 미량원소의 함유량이 높은 것이 특징이다. 또한 종류에 따라서는 특이한 생리활성을 나타내는 식이섬유를 비롯한 각종 유효성분도 함유하고 있으며, 소위 성인병과 비만 예방효과가 있다는 것이 여러 연구에서 밝혀져 있어 근년 건강식품으로서도 주목을 받고 있다(1,2). 우리나라에서는 예로부터 해조류를 즐겨 식용하여 왔고, 근년 양식기술의 발달로 김, 미역 및 다시마 등 해조류의 생산량이 비약적으로 증대되어 연간 약 50만 톤이 생산되고 있으며, 1인당 소비량은 연간 6.7 kg 정도로서 세계에서 해조류를 가장 많이 소비하는 국가 중의 하나이다(3).

그러나 근년 급속한 산업발전에 따라 우리나라 연안해역은 각종 생활오수, 산업폐수 등에 의한 오염이 우려되고 있는데 해조류는 서식환경의 해수로부터 중금속을 흡수하여 체내에 축적하는 것으로 알려져 있다(4). 이러한 생물농축 과정을 통하여 김, 다시마, 미역 등 해조류에 축적된 유해성 중금속은 결국 이를 섭취하는 사람에게까지 영향을 미칠 우려가 있다. 또한 서식환경 중의 중금속 원소를 축적하는 해조류의 특성을 이용하여 그 서식환경의 중금속 오염 지표생물로 이용하는 경우는 물론 특정한 중금속 원소에 대한 농축율이 높은 종을 활용하여 중금속 농도가 높은 환경수의 정확효과도 기대되고 있다(4,5).

지금까지 우리나라에서 해조류의 미량금속 함량에 대한 연구는 이전부터 진행되어 왔으나(2,6-10) 이러한 연구들은 대부분 특정한 품종 및 지역에 대한 단편적인 조사일 뿐 전국 연안산 해조류의 미량금속 함량에 대해서는 자세히 알려져 있지 않다.

[†]Corresponding author. E-mail: mjs@nfrdi.re.kr
Phone: 82-51-720-2641, Fax: 82-51-720-2619

본 연구는 우리나라 연안에 서식하는 해조류에 대한 위생 안전 확보를 위한 자료제공을 위하여 동·서·남해안에서 채취한 미역, 김, 파래 등 식용 해조류 중의 수은, 카드뮴, 납, 구리, 아연, 니켈, 망간 및 크롬 등 미량금속의 함량을 조사하였다. 또한 식용 해조류가 분포하지 않는 지역에서는 비식용 해조류에 대해서도 미량금속 함량을 파악하여 품종에 따른 차이를 비교하였다.

재료 및 방법

시료

실험에 사용한 해조류는 2001년 1월부터 2002년 6월까지 우리나라 전국 연안의 조간대에서 직접 채취하였으며, 양식 해조류의 일부는 지선 위판장에서 구입하였다. 채취한 시료는 조체에 부착되어 있는 협잡물 등을 현지의 해수로 세정하여 제거한 후 빙장상태로 실험실로 운반하였다. 실험실에서 시료는 탈이온수로 가볍게 씻어 음건하고 분쇄한 후, 105°C에서 건조하여 분석에 사용하였다.

미량금속 분석

해조류 중의 미량금속 함량은 Standard Methods for Marine Environment(11)에 따라 측정하였다. 즉, 수은(Hg)은 Gold-amalgam법으로 Mercury analyzer(Mildestone, AMA-254)를 사용하여 직접 측정하였다. 그 외 미량금속의 함량은 습식회화법에 따라 건조시킨 분말시료 약 2 g을 취하고 질산(Merck, supra-pure grade)과 과염소산(Merck, supra-pure grade)으로 가열 분해시킨 후 용액을 증발시키고 0.2 N 질산용액으로 재용출하여 100 mL로 정용하였다. 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 니켈(Ni)은 Inductively Coupled Plasma Spectrometer(Hitachi, P-401)로, 납(Pb)은 ICP-MS(Perkin-Elmer, Elan 6000)로 측정하여 건조중량당 함유 농도로 나타내었다. 또한, 각 금속별 회수율은 표준물질 sea lettuce(*Ulva lactuca*, BCR-CRM 279)를 사용하여 시료와 동일한 방법으로 측정하였으며, 모든 시료의 분석치는 회수율을 대입하여 계산 후 표시하였다.

통계처리

본 실험에서 얻어진 모든 결과는 검출범위, 평균치±표준편차로 나타내었으며, 해조류의 채취 지역간 및 식용·비식용 해조류의 종류간 유의성 검정은 multiple comparison test(Tukey)를 실시하였다. 그 외 해조류 미량금속 함량간의 유의성을 알아보기 위해서는 ANOVA(one-way analysis of variance)를 이용하였다. 그리고 미량금속 함량간의 상관관계는 SPSS(Statistical Package for Social Science)를 이용하여 Pearson correlation coefficient를 구하여 상호 관련성을 살펴보았다.

결과 및 고찰

지역별 해조류의 미량금속 함량

우리나라 전국 연안에서 채취한 해조류 총 620건의 시료에 대한 채취지역별 미량금속의 함량을 Table 1에 나타내었다. 이 때 해조류 채취지역간의 유의성 검정은 multiple comparison test로 실시하였다.

해조류 품종은 고려하지 않고 채취지역으로만 구분하여 해조류 중의 미량금속의 함량 차이를 보았을 때, 지역별로 상당한 차이를 나타내었다. 수은(Hg)은 서해안의 충남 태안 지역의 해조류가 다른 연안지역에 비하여 약간 높게 검출되었으며($p < 0.05$), 이 지역을 제외한 나머지 지역들 간에는 유의적 수준이 아니었다. 카드뮴(Cd) 역시 태안지역이 가장 높게 검출되어 평균 1.88 $\mu\text{g/g}$ 이었고($p < 0.05$), 다음으로 제주, 전남 서부지역에서 약간 높게 검출되었으며, 그 외 지역들 간에는 비슷한 수준으로 검출되었다. 크롬(Cr)은 경북 영덕과 충남 태안에서 비교적 높게 검출되어 평균 3.26~3.27 $\mu\text{g/g}$ 정도의 함량을 나타내었고, 다음으로는 전남 고흥, 무안 등 전남 서부지역에서의 함량이 약간 높았으며, 그 외 지역들 간에는 비슷한 검출 농도를 나타내었다($p < 0.05$). 구리(Cu)의 경우는 울산시 온산, 경남 진해 및 통영 지역에서는 다른 비역보다 높아 약 8.89~9.32 $\mu\text{g/g}$ 을 나타내었고, 다음으로 태안지역이 8.05 $\mu\text{g/g}$ 을 나타내었으며, 그 외 지역들 간에는 유의적 수준이 아니었다. 망간(Mn)은 태안과 거제 지역에서 대체로 높게 검출되었으며(62.56~65.29 $\mu\text{g/g}$), 제주도에서 가장 낮게 검출되었다($p < 0.05$). 니켈(Ni)은 충남 태안과 경북 포항지역에서 다른 지역에 비하여 약간 높게 검출된 것($p < 0.05$)을 제외하고는 그 외 지역들 간에는 유의적 수준이 아니었다. 납(Pb)은 강원(동해, 양양), 경북(포항) 및 울산 지역 등 동해안 지역이 다른 지역에 비하여 다소 높은 2.26~2.85 $\mu\text{g/g}$ 을 나타내었고, 그 외 지역들은 비슷한 농도로 검출되었다(제주, 진해, 전남서부, 여수, 거제, 포항 및 부산 지역과 $p < 0.05$ 유의수준). 아연(Zn)은 울산 지역에서 평균 76.62±61.94 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높게 검출되었으며, 제주, 여수, 거제, 전남서부, 태안, 부산 지역과 $p < 0.05$ 유의수준을 보였으며, 그 외 지역들 간에는 유의적 수준이 아니었다.

이상의 결과, 채취지역에 따른 해조류 중의 미량금속 함량은 수은, 카드뮴, 니켈 및 망간 등의 경우 충남 태안지역이 다른 지역에 비하여 대체로 높게 검출되었고, 크롬은 영덕 지역에서, 구리는 통영과 울산 지역에서, 그리고 납과 아연은 울산 지역이 높게 검출되는 경향을 나타내었다. 시험에 사용된 해조류 채취지역은 경북 포항(영일만 내) 및 울산 온산(온산공단 인근)을 제외하면 주변에 특별한 공업단지나 광산 등의 오염원은 없었으며, 울산지역의 경우도 납, 구리, 아연 등이 다른 지역에 비하여 다소 높게 검출되는 것을 제외하고 특별한 오염 흔적을 발견할 수 없었다. 한편, 충남 태안지역의 경우 주변에 특별한 오염원으로 추정할 수 있는

Table 1. Concentration of trace metals in the seaweeds collected from the different areas in the Korean coast

Area	Trace metal concentration (µg/g dry weight)								No. of Samples
	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
Gangwon (Donghae, Yangyang)	ND ¹⁾ ~0.09 (0.02±0.02) ²⁾	ND~1.79 (0.61±0.47)	ND~8.40 (1.99±2.05)	0.49~16.68 (5.08±4.16)	4.40~103.32 (14.54±18.13)	ND~8.82 (1.83±2.04)	0.07~16.26 (2.26±3.97)	14.07~311.29 (58.91±59.43)	29
Gyeongbuk (Yeoungdeok)	ND~0.04 (0.01±0.01)	ND~1.88 (0.72±0.59)	0.04~20.66 (3.27±5.62)	0.78~17.42 (6.30±5.21)	3.45~209.69 (49.46±65.62)	ND~7.10 (1.99±2.09)	0.26~11.89 (2.85±3.00)	10.28~230.16 (53.39±57.18)	16
Gyeongbuk (Pohang)	ND~0.04 (0.01±0.01)	0.08~2.75 (0.60±0.49)	ND~16.28 (1.43±2.53)	1.03~27.79 (5.49±4.51)	3.23~124.96 (22.33±21.64)	ND~34.81 (3.77±7.75)	ND~3.67 (0.91±0.86)	4.68~138.33 (52.98±36.32)	43
Gyeongbuk (Gyeongju)	ND~0.01 (0.01±0.00)	ND~1.17 (0.45±0.30)	0.01~10.78 (1.94±2.63)	0.34~12.29 (4.22±3.13)	7.20~132.43 (37.66±33.07)	0.01~31.35 (2.84±7.02)	ND~12.19 (1.77±2.64)	14.20~126.70 (48.25±33.42)	19
Ulsan (Onsan)	ND~0.15 (0.01±0.02)	ND~1.50 (0.35±0.29)	ND~9.47 (1.30±1.41)	0.46~66.65 (9.15±10.07)	1.99~301.82 (33.35±44.58)	ND~26.07 (2.53±4.32)	ND~22.03 (2.47±3.83)	7.53~287.45 (76.62±61.94)	68
Busan (Cijiang)	ND~0.09 (0.01±0.02)	ND~2.53 (0.38±0.38)	ND~16.03 (1.26±1.95)	ND~26.16 (4.82±4.09)	0.29~252.74 (35.04±43.19)	ND~23.63 (2.48±4.49)	ND~30.42 (1.20±3.05)	3.48~185.68 (49.37±38.81)	117
Gyeongnam (Jinhae Yongwon)	ND~0.06 (0.01±0.01)	0.04~2.77 (0.62±0.69)	0.14~5.81 (1.65±1.75)	1.36~17.30 (8.89±5.22)	7.58~141.24 (44.38±34.75)	0.06~4.69 (1.54±1.39)	0.07~3.51 (0.77±0.73)	11.80~129.72 (48.18±29.20)	28
Gyeongnam (Geoje)	ND~0.31 (0.02±0.05)	ND~1.74 (0.40±0.45)	ND~5.79 (1.27±1.26)	0.47~29.93 (5.72±5.70)	3.06~223.67 (62.56±54.78)	ND~9.06 (1.41±1.71)	ND~5.16 (0.91±1.04)	3.12~138.64 (34.52±27.06)	47
Gyeongnam (Tongyeong)	ND~0.07 (0.02±0.02)	ND~1.94 (0.67±0.52)	ND~10.37 (1.10±1.86)	0.50~51.47 (9.32±11.03)	3.31~181.18 (28.39±38.56)	ND~5.97 (0.77±1.35)	0.10~3.69 (1.01±0.85)	12.48~135.88 (49.82±29.52)	34
Jeonnam (Yeosu)	ND~0.07 (0.01±0.01)	ND~2.98 (0.55±0.60)	ND~13.10 (1.59±2.16)	ND~14.35 (5.24±3.63)	3.27~120.42 (40.49±28.38)	ND~29.25 (1.59±3.92)	ND~7.35 (0.89±1.21)	2.09~135.22 (33.50±29.95)	58
Jeonnam west (Goheung-Muan)	ND~0.09 (0.02±0.02)	ND~5.18 (1.00±0.97)	ND~22.64 (2.51±3.58)	ND~44.37 (6.88±7.31)	0.29~155.30 (29.86±24.33)	ND~10.11 (1.62±1.83)	ND~4.85 (0.84±1.03)	0.56~199.95 (41.80±34.56)	76
Chungnam (Taean)	0.01~0.08 (0.03±0.02)	0.12~5.62 (1.88±1.48)	0.35~8.49 (3.26±2.15)	1.65~19.85 (8.05±4.60)	4.94~161.96 (65.29±48.30)	0.08~13.25 (4.83±3.80)	0.12~3.28 (0.96±0.85)	11.32~199.61 (42.76±39.95)	20
Jeju island	ND~0.03 (0.01±0.01)	0.21~4.88 (1.24±1.03)	ND~5.03 (1.03±1.07)	ND~22.52 (3.96±4.96)	2.80~87.27 (13.23±13.88)	ND~14.98 (2.58±3.50)	ND~6.21 (0.68±0.93)	2.86~104.22 (31.74±19.83)	50
Other area	ND~0.07 (0.02±0.02)	ND~2.61 (1.12±0.87)	0.18~1.80 (0.78±0.47)	0.90~31.70 (8.76±8.49)	9.94~85.18 (32.07±17.86)	ND~1.45 (0.55±0.36)	ND~8.50 (2.17±2.99)	12.33~125.28 (48.92±35.34)	15
Total	ND~0.31 (0.02±0.02)	ND~5.62 (0.67±0.75)	ND~22.64 (1.61±2.35)	ND~66.65 (6.29±6.52)	0.29~301.82 (34.63±38.95)	ND~34.81 (2.17±4.00)	ND~30.42 (1.28±2.37)	0.56~311.29 (48.02±41.20)	620

¹⁾ND: Non-detectable. ²⁾Parenthesis represents values of mean ±SD.

한국해양수산개발원

지형이나 시설이 없음에도 다양한 종류의 금속원소들이 다른 지역에 비하여 다소 높게 검출되고 있어 서해안 지역의 해조류에 대한 보다 면밀한 조사가 필요한 것으로 사료된다.

해조류의 미량금속 함량 비교

조사된 모든 시료에 있어 금속원소별 평균함량은 수은 $0.02 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$, 카드뮴 $0.67 \pm 0.75 \mu\text{g/g}$, 납 $1.28 \pm 2.37 \mu\text{g/g}$, 크롬 $1.61 \pm 2.35 \mu\text{g/g}$, 니켈 $2.17 \pm 4.00 \mu\text{g/g}$, 구리 $6.29 \pm 6.52 \mu\text{g/g}$, 망간 $34.63 \pm 38.95 \mu\text{g/g}$ 그리고 아연 $48.02 \pm 41.20 \mu\text{g/g}$ 이었다(Table 1). 해조류에 함유된 미량금속간의 one-way ANOVA에 의한 유의성 검정에서도 분석금속 중 우리 체내에서 없어서는 안 될 아연, 망간, 구리 등의 필수원소들의 함량이 높았으며($p < 0.001$), 다음으로 크롬, 니켈, 납의 농도는 비슷한 수준이었고($p > 0.05$), 카드뮴, 수은($p < 0.001$)이 그 다음을 나타내었으며, 이러한 결과를 외국에서 조사된 결과와 비교하였다(Table 2). 먼저 오염이 없는 것으로 간주되는 남극연안의 해조류의 미량금속 함량은 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd}$ 순이었으며(12), 금속간 함량 차이는 그다지 크지 않았다. 한편, 인위적인 오염이 있을 것으로 생각되는 지역들, 즉, 이탈리아 연안에서 채취한 해조류의 미량금속 함량은 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$ 순이었으며(5,13), 흑해의 터키 연안의 해조류는 $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$ 순으로(14) 두 지역간에 유사한 경향을 나타내었다. 또한, 시리아 연안에 서식하는 해조류는 $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 이었으며(15), 홍콩 연안의 해조류는 $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cd}$ 순으로(16) 대체로 비슷한 경향을 보였다. 반면, 우리나라 연안의 해조류는 $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 순으로 외국의 여러 지역에서 망간이 가장 높게 검출된 것과 대조적이었다. 이처럼 해조류는 서식 지역에 따라 미량금속의 함량 조성에 차이가 있었으

며, 특히 니켈과 크롬의 함량은 지역간에 뚜렷한 차이를 나타내었다. 또한, 오염도가 낮을 것으로 생각되는 원시 해양(남극)에 비하여 다른 지역들에서는 특히 망간과 아연의 농도가 매우 높게 나타났다.

우리나라 연안산 해조류의 미량금속 함량은 오염이 매우 심한 홍콩 연안에 서식하고 있는 해조류(16)보다는 매우 낮은 수준이었고, 오염도가 낮은 지중해에 위치한 이탈리아의 Favignana Island 연안에서 채취한 해조류(13)보다도 모든 미량금속이 낮게 검출되었다(Table 2). 또한, 인구 3만의 소도시 2개를 가지고 있는 이탈리아의 Gaeta Gulf에서 채취한 해조류(5)와 유사한 경향을 나타내었으며, 중소도시가 위치한 시리아 연안에 서식하는 해조류(15)는 크롬과 망간이 높은 것을 제외하고는 대체로 국내산과 비슷한 검출량을 나타내었다. 흑해의 터키 연안에 서식하는 해조류(14)는 망간과 니켈이 우리나라 연안산보다 높은 것을 제외하고는 대체로 유사한 검출 농도를 보였다. 반면, 남극연안에 서식하는 해조류에 대한 보고 중 Moreno 등(17)의 결과보다는 우리나라 연안산에서 매우 높게 검출되었으나, Farias 등(12)의 연구와는 망간과 아연을 제외하고는 비슷하거나 오히려 낮게 검출되었다. 그러므로 세계 여러 연안과의 비교 결과에서 알 수 있듯이 우리나라 연안에 서식하는 해조류의 미량금속 함량은 아직 안전한 수준인 것으로 판단되며, 이것은 이들 해조류가 서식하는 해양환경 역시 안전하다는 것을 간접적으로 반영한다.

해조류에 함유된 미량금속 성분간의 상관관계는 Table 3에 나타내었다. 크롬은 니켈($r=0.374$), 망간($r=0.329$), 구리($r=0.278$) 및 납($r=0.183$)과 $p < 0.001$ 수준에서 상관관계를 보였다. 또한, 구리는 망간($r=0.271$), 납($r=0.234$) 및 니켈($r=0.180$)과, 그리고 망간은 니켈($r=0.247$) 및 납($r=0.158$)과 $p <$

Table 2. Comparison of bibliographical data on trace metal concentrations of the seaweeds from different geographical area

Geographic area	Trace metal concentrations ($\mu\text{g/g}$ dry weight)							Reference
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
Antarctic Ocean	0.05~2.01 (0.45)	NA ¹⁾	0.10~4.32 (1.51)	NA	NA	NA	2.12~27.31 (9.95)	Moreno et al. (17)
Antarctic Ocean	<0.1~10.4 (1.59)	1.60~12.1 (4.86)	<0.2~15.2 (5.67)	0.33~17.1 (4.11)	1.8~8.76 (5.62)	<0.6~7.59 (1.94)	<0.1~15.0 (4.61)	Farias et al. (12)
Favignana Is. coast, Italy	0.66~2.06 (1.00)	2.20~3.55 (2.86)	10.4~13.3 (11.00)	NA	NA	5.2~11.4 (6.36)	44~84 (53.00)	Campanella et al. (13)
Gaeta Gulf, Italy	0.13~0.66 (0.34)	1.39~3.96 (2.55)	4.9~13.2 (9.05)	NA	NA	1.67~4.82 (2.96)	37~56 (48.00)	Conti and Cecchetti (5)
Turkey coast	<0.02~1.62 (0.24)	<0.06~2.3 (0.38)	<0.03~20.1 (6.53)	6.7~364.6 (64.08)	<0.1~70.6 (13.13)	<0.1~9.1 (0.90)	3.9~394.4 (59.13)	Topcuoğlu et al. (14)
Syrian coast	<0.05~0.84 (0.24)	1.69~775 (112.56)	0.66~8.78 (4.23)	32~514 (188.63)	NA	0.09~3.64 (0.92)	7.59~37.11 (20.63)	Al-Masri et al. (15)
Hong Kong coast	0.30~2.80 (0.90)	NA	2.80~271.4 (21.43)	9~1704 (134.33)	1.7~36.8 (11.51)	0.8~137.1 (18.96)	11.00~310.0 (75.62)	Ho (16)
Korean coast	ND ²⁾ ~5.62 (0.67)	ND~22.64 (1.61)	ND~66.65 (6.29)	0.29~301.82 (34.63)	ND~34.81 (2.17)	ND~30.42 (1.28)	0.56~311.29 (48.02)	The present study

¹⁾NA, Not analysed. ²⁾ND, Non-detectable.

Table 3. Pearson product-moment correlation coefficient for all elements measured in this study

	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Hg	1.000	0.037	0.000	0.031	0.041	-0.023	0.121**	-0.091*
Cd		1.000	-0.094*	0.020	-0.019	-0.054	-0.076	0.072
Cr			1.000	0.278***	0.329***	0.374***	0.183***	-0.059
Cu				1.000	0.271***	0.180***	0.234***	0.113**
Mn					1.000	0.247***	0.158***	0.044
Ni						1.000	0.083*	-0.016
Pb							1.000	0.013
Zn								1.000

*0.01<p<0.05, **0.001<p<0.01, ***p<0.001.

0.001 수준에서 상관관계를 나타내었다. Kim 등(18)은 어류에서 납-수은($r=0.9541, p<0.001$) 및 카드뮴-구리($r=0.9991, p<0.001$)는 높은 상관관계를 나타내어 같은 수산물이라도 종류에 따라 차이 있음을 알 수 있다. 그러나 Sánchez-Rodríguez 등(19)은 해조류에서 크롬-니켈($r=0.878, p<0.01$)은 높은 상관관계가 확인되었으나 니켈-아연은 상관관계를 나타내지 않았다는 점에서는 본 조사결과와 유사하였으나, 크롬-아연($r=0.339, p<0.05$)은 약한 상관관계를 나타내었다는 점은 상이하였다.

해조류 중의 미량금속 함량은 품종, 지역 및 수심 등 서식 환경 그리고 채취시기 등에 따라 성분의 변동이 크고, 개체에 따른 차이도 알려져 있다(4,20-22). 이러한 것은 해조류는 서식 환경수의 미량금속 농도에 쉽게 영향을 받기 때문이지만 해조류 중의 원소의 함유량이 해수 중에서의 원소의 농도에 반드시 비례한다고는 할 수 없다(4,23). 해조류에 함유된 금속원소는 서식환경 등 여러 가지 조건에 따라 차이는 있으나 보통 아연과 망간의 농도가 높고, 특히 망간은 해조류의 종에 따라 농도차가 심하다는 것이 알려져 있다(24,25). 또한, 해조류의 금속간의 상호관계에서 크롬과 니켈($r=0.374, p<0.001$)이 가장 높은 상호 관련성이 있는 것으로 판단되었다.

식용 해조류의 미량금속 함량

우리나라 전국 연안에서 수집한 파래(*Enteromorpha* sp.), 청각(*Codium fragile*), 매생이(*Capsosiphon fulvescens*) 등 녹조류 65건, 미역(*Undaria pinnatifida*), 다시마(*Laminaria japonica*), 모자반(*Sargassum fulvellum*), 툫(*Hizikia fusiformis*), 고리매(*Scytosiphon lomentaria*) 등 갈조류 154건, 그리고 김(*Porphyra* sp.), 우뚝가사리(*Gelidium amansii*), 불등가사리(*Gloiopeltis furcata*), 꼬시래기(*Gracilaria verucosa*), 서실(*Chondria crassicaulis*) 등 홍조류 84건 등 식용 해조류 총 303건 시료에 대한 미량금속 분석결과는 Table 4에 나타내었다.

식용 해조류의 미량원소별 평균함량은 수은 0.02±0.02 µg/g, 카드뮴 0.62±0.70 µg/g, 크롬 1.90±2.76 µg/g, 구리 6.54±7.44 µg/g, 망간 34.19±34.15 µg/g, 니켈 1.89±2.79 µg/g, 납 0.97±1.16 µg/g 그리고 아연 39.33±29.02 µg/g이었다. 미량금속 성분별로는 수은의 경우 검출량이 대단히 낮아 해조류 종류에 따른 차이가 거의 없었으나 그 외의 원

소는 품종에 따른 차이를 나타내어 크롬, 구리, 망간, 니켈 및 납은 녹조류에서, 카드뮴과 아연은 홍조류에서 각각 평균 함량이 높았다.

Multiple comparison test에 의한 식용 해조류의 품종별 미량금속 함량의 유의성을 검정에서 이들의 함량은 품종과 미량금속에 따라 매우 상이하였다. 수은의 경우는 다시마, 모자반, 툫 등의 갈조류에서 대체로 높게 검출되었으며, 카드뮴은 김에서 가장 높게 검출되었고($p<0.05$), 다음으로 모자반이었다. 크롬은 매생이와 고리매에서 높게 검출되었으며, 이들은 청각, 파래를 제외한 품종들과 $p<0.05$ 로 높은 유의 수준을 나타내었다. 구리의 경우는 파래와 김에서 다시마, 툫, 미역보다 높게 검출되고($p<0.05$), 또한 파래는 매생이보다도 $p<0.05$ 의 높은 유의수준 차이를 나타내었으며, 그 외 품종들 간에는 유의적 수준이 아니었다. 망간은 고리매, 청각, 우뚝가사리 및 파래에서 높게 검출되었으며, 이들은 다시마, 툫, 미역과는 $p<0.05$ 로 높은 유의적 차이를 나타내었으나, 그 외 품종들 간에는 유의적 수준이 아니었다. 니켈의 경우 서실은 청각, 고리매, 매생이를 제외한 품종들과 $p<0.05$ 의 높은 유의적 수준을 나타내어 가장 높게 검출되었으며, 다음으로 청각, 고리매 순이었다. 납은 고리매에서 가장 높게 검출되었으며(매생이 이외 품종들과 $p<0.05$ 유의수준), 그 외의 품종들 간에는 파래가 김보다 $p<0.05$ 로 높은 유의적 차이를 나타낸 것을 제외하고는 유의적 수준이 아니었다. 아연은 홍조류인 서실, 우뚝가사리 및 김 등에서 툫, 다시마, 청각, 파래, 미역보다 높게 검출되었으며($p<0.05$), 그 외 품종들 간에는 유의적 수준이 아니었다.

우리나라의 경우 아직 해조류에 대한 중금속 허용기준은 설정되어 있지 않으며, 해산 어패류의 중금속 잔류허용 농도는 생물 기준으로 수은 0.5 µg/g, 납 및 카드뮴 2.0 µg/g으로 각각 설정되어 있다(26). 그래서 이러한 해산 어패류에 대한 중금속 잔류기준과 비교할 때 식용 해조류의 미량금속 함량은 건조한 상태에서도 이러한 기준에 미치지 못하였으며, 해조류의 수분함량이 약 70~90%인 점을 감안하면(27) 기준치에 훨씬 미달하는 수준이었다. 그러나 프랑스의 경우 건조중량 기준으로 수은 0.1 µg/g, 카드뮴 0.5 µg/g, 납 5 µg/g으로 각각 설정되어 있다고 한다(28). 본 연구에서 나타난 연안산 해조류의 중금속 함량을 이 기준과 비교하면 납은

Table 4. Concentration of trace metals in edible seaweeds collected from coastal area of Korea

Species	Trace metal concentration ($\mu\text{g/g}$ dry weight)								No. of Samples
	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
<i>Enteromorpha</i> sp. ³⁾	ND ¹⁾ ~0.09 (0.02±0.02) ²⁾	ND~2.12 (0.35±0.48)	ND~13.10 (4.05±2.78)	0.74~51.47 (11.35±8.37)	9.36~200.90 (47.89±35.51)	0.21~8.82 (2.95±1.86)	ND~7.99 (1.39±1.51)	10.94~59.58 (29.30±11.95)	43
<i>Codium fragile</i>	ND~0.01 (0.00±0.00)	0.06~0.65 (0.27±0.14)	ND~16.28 (3.34±3.96)	ND~26.16 (4.32±6.46)	8.18~155.30 (55.91±44.15)	0.11~14.98 (4.75±5.00)	0.08~3.44 (1.08±0.90)	7.26~33.95 (16.80±7.43)	15
<i>Capsosiphon fulvescens</i>	0.01~0.03 (0.02±0.01)	ND~0.78 (0.18±0.28)	1.05~22.64 (6.55±7.28)	5.06~10.72 (8.41±2.23)	17.88~61.34 (35.47±15.38)	0.76~10.11 (3.35±3.14)	0.12~2.32 (1.10±0.74)	20.03~70.26 (31.68±19.16)	7
Green algae	ND~0.09 (0.01±0.02)	ND~2.12 (0.31±0.41)	ND~22.64 (4.15±3.78)	ND~51.47 (9.41±8.02)	8.18~200.90 (48.41±36.16)	0.11~14.98 (3.41±3.03)	ND~7.99 (1.28±1.32)	7.26~70.26 (26.59±12.92)	65
<i>Undaria pinnatifida</i>	ND~0.10 (0.01±0.02)	ND~2.16 (0.60±0.46)	ND~3.91 (0.77±0.79)	0.13~29.93 (3.69±3.81)	1.99~124.96 (17.72±19.31)	ND~29.17 (0.90±3.11)	ND~5.22 (0.93±1.02)	8.88~199.95 (34.37±28.22)	88
<i>Laminaria japonica</i>	ND~0.08 (0.03±0.03)	ND~2.53 (0.48±0.70)	0.02~1.40 (0.51±0.44)	ND~4.53 (1.93±1.24)	2.55~37.07 (12.24±12.08)	ND~0.71 (0.21±0.23)	ND~1.66 (0.47±0.45)	4.22~38.09 (16.74±9.10)	12
<i>Sargassum fulvellum</i>	ND~0.08 (0.03±0.03)	0.09~2.77 (1.41±0.92)	ND~1.65 (0.87±0.61)	ND~5.91 (3.34±1.94)	0.29~74.37 (22.84±26.79)	0.29~1.59 (0.88±0.46)	0.26~0.88 (0.60±0.30)	0.56~119.41 (40.54±41.02)	6
<i>Hizikia fusiformis</i>	ND~0.07 (0.03±0.02)	0.12~1.98 (0.66±0.53)	ND~2.52 (0.65±0.77)	0.10~9.03 (3.09±1.89)	4.40~38.31 (16.66±9.33)	ND~2.39 (0.84±0.68)	ND~4.48 (0.91±1.18)	2.09~49.44 (16.27±14.02)	23
<i>Scytosiphon lomentaria</i>	ND~0.05 (0.02±0.01)	ND~0.78 (0.26±0.27)	0.54~16.39 (5.60±4.88)	2.91~27.53 (8.66±6.59)	7.17~132.43 (59.09±38.19)	0.90~9.19 (4.57±2.80)	0.41~7.35 (2.52±1.97)	20.11~72.90 (43.56±16.75)	16
Others	0.01~0.02 (0.01±0.00)	ND~0.76 (0.43±0.27)	0.03~6.21 (1.80±1.95)	2.68~6.63 (4.12±1.35)	10.10~209.69 (44.23±63.38)	0.16~4.22 (1.83±1.51)	0.16~3.87 (0.93±1.15)	17.94~104.22 (54.43±33.62)	9
Brown algae	ND~0.10 (0.02±0.02)	ND~2.77 (0.58±0.53)	ND~16.39 (1.30±2.29)	ND~29.93 (3.99±4.02)	0.29~209.69 (23.18±28.38)	ND~29.17 (1.27±2.79)	ND~7.35 (1.04±1.24)	0.56~199.95 (33.07±27.19)	154
<i>Porphyra</i> sp. ⁴⁾	ND~0.01 (0.01±0.00)	ND~5.18 (1.60±1.19)	ND~2.68 (0.70±0.63)	1.78~44.37 (11.02±10.19)	11.35~141.24 (39.25±23.11)	ND~1.57 (0.54±0.44)	ND~1.96 (0.31±0.38)	11.82~129.72 (56.96±31.49)	33
<i>Gelidium amansii</i>	ND~0.07 (0.01±0.01)	0.10~1.14 (0.50±0.33)	ND~9.47 (1.67±2.18)	0.98~66.65 (8.32±15.18)	8.02~116.26 (49.20±35.46)	0.54~5.66 (1.71±1.45)	ND~2.67 (0.70±0.74)	10.83~129.61 (63.79±30.56)	17
<i>Gloiopeltis furcata</i>	ND~0.01 (0.01±0.00)	0.06~0.90 (0.36±0.31)	ND~2.78 (1.46±0.87)	1.03~9.20 (4.85±2.96)	18.97~66.18 (31.05±15.81)	0.01~2.66 (1.51±0.89)	ND~3.62 (0.83±1.31)	31.80~77.07 (49.09±19.65)	7
<i>Gracilaria verrucosa</i>	ND~0.01 (0.01±0.00)	ND~0.40 (0.10±0.16)	ND~1.66 (0.79±0.87)	2.91~6.29 (4.59±1.33)	3.35~169.69 (51.74±67.02)	ND~2.28 (1.07±0.87)	0.10~0.60 (0.37±0.20)	12.45~103.86 (53.83±34.36)	6
<i>Chondria crassicaulis</i>	ND~0.06 (0.02±0.02)	0.08~1.03 (0.50±0.28)	0.37~4.33 (2.10±1.52)	4.03~20.75 (9.40±4.33)	9.96~176.10 (41.24±45.52)	2.22~11.19 (5.63±2.10)	0.07~3.67 (1.01±0.96)	19.64~104.56 (63.97±27.71)	12
Others	ND~0.03 (0.01±0.01)	0.10~2.12 (0.71±0.73)	0.31~4.84 (1.58±1.45)	2.67~22.32 (8.49±7.27)	7.79~144.68 (54.51±48.16)	ND~5.84 (2.60±1.96)	ND~2.44 (0.71±0.72)	32.47~136.50 (71.19±36.84)	9
Red algae	ND~0.07 (0.01±0.01)	ND~5.18 (0.91±0.98)	ND~9.47 (1.26±1.40)	0.98~66.65 (9.00±9.87)	3.35~176.10 (43.39±35.79)	ND~11.19 (1.84±2.10)	ND~3.67 (0.58±0.73)	10.83~136.50 (59.99±30.48)	84
Total	ND~0.10 (0.02±0.02)	ND~5.18 (0.62±0.70)	ND~22.64 (1.90±2.76)	ND~66.65 (6.54±7.44)	0.29~209.69 (34.19±34.15)	ND~29.17 (1.89±2.79)	ND~7.99 (0.97±1.16)	0.56~199.95 (39.33±29.02)	303

¹⁾ND: Non-detectable. ²⁾Parenthesis represents values of mean±SD.

³⁾*Enteromorpha* sp. contains *Enteromorpha linza*, *Enteromorpha crinita* and *Enteromorpha prolifera*.

⁴⁾*Porphyra* sp. contains *P. tenera* and *P. okamurae*.

안전한 수준이지만 카드뮴의 경우 품종에 따라서는 기준을 초과하는 경우가 있어 안전성에 대한 검토가 필요한 것으로 사료된다.

해조류는 서식환경 중의 해리된 금속원소를 축적하므로 해수의 미량금속 함량을 추정하는 지표생물로 이용되는 경우도 있다(5). 본 조사결과, 고리매는 크롬과 납의 함량에서 뚜렷한 차이를 나타낼 뿐만 아니라 전국 연안에 분포하고 있으므로 이들 미량금속의 지표생물로 이용하면 유용할 것

으로 판단된다. 해조류의 종에 따른 미량원소의 농도 차이에 대하여 Ishii 등(21)은 해조류의 종에 따라서는 외형적인 형태구조 뿐만 아니라 세포의 구성물질, 동화생산물 등에 있어서도 현저히 다른 점에 기인하는 것으로 추정하였다. 그리고 본 조사연구에서 밝혀진 해조류 품종간의 미량금속 농도분포 등의 결과들은 다른 연구에서의 보고된 결과(2,6-8,24,29)와 유사한 수준이었으며, 일부 보고(9,10)와는 차이가 있었다.

비식용 해조류의 미량금속 함량

우리나라 연안의 조간대에서 채취한 파래류(*Ulva* sp.) 등 녹조류 48건, 감태(*Ecklonia cava*), 지층이(*Sargassum thunbergii*), 모자반류(*Sargassum* sp.) 등 갈조류 121건, 그리고 지누아리(*Grateloupia prolongata*), 도박(*Pachymeniopsis elliptica*와 *Grateloupia turuturu*를 포함), 주름붉은잎(*Callophyllis crispata*), 갈래잎(*Schizymenia dubyi*), 진두발(*Chondrus ocellatus*), 애기마디잘록이(*Lomentaria hakodatensis*) 등 홍조류 148건을 포함한 비식용 해조류 총 317건의 시료에 대한 미량금속 분석결과는 Table 5에 나타내었다.

비식용 해조류 중의 미량금속별 평균함량은 수은 0.02±0.02 µg/g, 카드뮴 0.72±0.80 µg/g, 크롬 1.34±1.85 µg/g, 구리 6.06±5.49 µg/g, 망간 36.05±43.10 µg/g, 니켈 2.45±4.87 µg/g, 납 1.58±3.08 µg/g 그리고 아연 56.17±48.64 µg/g으로 금속에 따라 다소 차이는 있었으나, 대체로 식용 해조류에 비하여 약간 높은 경향을 나타내었다. 이러한 것은 식용 해조류의 경우 육상의 영향이 비교적 적은 해역에서 양식한 시료가 많았던 반면 비식용 해조류의 경우 육상의 영향을 직접적으로 받을 수 있는 조간대에서 시료를 채취하였기 때문으로 사료된다. Ishikawa 등(22)은 툿에서 미량원소의 함

Table 5. Concentration of trace metals in non-edible seaweeds collected from coastal area of Korea

Species	Trace metal concentration (µg/g dry weight)								No. of Samples
	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
<i>Ulva</i> sp. ³⁾	ND ¹⁾ ~0.15 (0.01±0.02) ²⁾	ND~1.44 (0.27±0.28)	ND~20.66 (2.16±3.18)	0.78~22.89 (8.78±5.78)	3.06~85.18 (30.64±18.72)	ND~9.41 (2.22±1.95)	ND~30.42 (2.64±5.21)	3.12~133.73 (28.08±26.17)	44
Others	ND~0.04 (0.02±0.02)	0.23~0.48 (0.31±0.11)	0.07~3.31 (1.77±1.37)	2.41~17.07 (8.80±7.28)	3.45~181.18 (52.47±86.00)	0.70~5.16 (2.63±1.91)	0.07~3.69 (1.46±1.56)	13.00~56.51 (27.73±19.77)	4
Green algae	ND~0.15 (0.01±0.02)	ND~1.44 (0.27±0.27)	ND~20.66 (2.13±3.06)	0.78~22.89 (8.78±5.83)	3.06~181.18 (32.46±28.81)	ND~9.41 (2.26±1.93)	ND~30.42 (2.54±5.01)	3.12~133.73 (28.05±25.53)	48
<i>Ecklonia cava</i>	0.01~0.03 (0.02±0.01)	0.27~2.81 (1.59±0.96)	0.02~2.89 (0.62±1.02)	0.21~14.06 (2.82±4.98)	3.29~5.49 (4.47±0.69)	ND~0.92 (0.44±0.40)	ND~1.82 (0.47±0.63)	31.63~51.15 (42.14±7.33)	7
<i>Sargassum thunbergii</i>	ND~0.08 (0.02±0.02)	0.46~5.62 (1.29±1.15)	0.52~5.15 (1.96±1.30)	1.75~13.43 (6.68±3.27)	18.86~223.67 (81.01±55.37)	1.06~6.92 (2.54±1.43)	0.39~6.21 (1.75±1.50)	14.24~72.71 (35.67±14.96)	24
<i>Sargassum</i> sp. ⁴⁾	ND~0.31 (0.02±0.04)	ND~3.98 (1.12±0.98)	ND~9.28 (0.96±1.48)	ND~47.31 (5.42±6.12)	0.29~132.58 (20.82±26.36)	ND~34.81 (1.32±4.03)	ND~12.19 (1.36±1.89)	3.48~113.84 (28.78±19.61)	75
Others	ND~0.03 (0.01±0.01)	ND~4.88 (0.67±1.21)	ND~5.25 (1.33±1.28)	0.13~11.97 (6.44±3.37)	2.02~122.83 (28.01±33.57)	0.07~12.50 (3.18±4.12)	0.21~2.01 (1.13±0.57)	4.68~230.16 (51.81±59.55)	15
Brown algae	ND~0.31 (0.02±0.03)	ND~5.62 (1.12±1.05)	ND~9.28 (1.19±1.44)	ND~47.31 (5.64±5.34)	0.29~223.67 (32.70±41.86)	ND~34.81 (1.74±3.60)	ND~12.19 (1.36±1.66)	3.48~230.16 (33.82±27.57)	121
<i>Grateloupia prolongata</i>	ND~0.04 (0.01±0.01)	ND~3.74 (0.89±1.06)	0.01~2.55 (0.83±0.70)	0.34~13.26 (5.41±3.83)	13.63~59.68 (30.46±15.25)	0.29~12.49 (2.51±3.60)	0.12~1.55 (0.66±0.42)	42.99~237.51 (118.79±70.19)	11
<i>P. elliptica</i> & <i>G. turuturu</i> ⁵⁾	ND~0.04 (0.01±0.01)	ND~1.69 (0.65±0.42)	ND~2.88 (0.54±0.65)	0.39~17.42 (3.13±2.63)	5.62~62.06 (14.51±11.13)	ND~2.98 (0.37±0.56)	ND~4.81 (0.49±0.78)	19.24~142.94 (81.97±33.10)	47
<i>Callophyllis crispata</i>	ND~0.15 (0.03±0.05)	ND~0.78 (0.38±0.27)	ND~3.67 (0.88±1.13)	ND~6.65 (2.93±2.05)	12.19~126.41 (43.67±37.86)	0.09~3.07 (0.82±0.94)	ND~12.55 (1.93±4.04)	10.30~62.81 (43.77±14.84)	9
<i>Schizymenia dubyi</i>	ND~0.02 (0.01±0.00)	0.25~1.53 (0.64±0.36)	ND~2.92 (0.69±0.77)	1.64~7.95 (4.88±1.84)	7.15~33.76 (14.59±6.86)	ND~0.84 (0.32±0.30)	0.23~2.42 (0.73±0.65)	55.03~311.29 (144.59±80.32)	17
<i>Chondrus ocellatus</i>	ND~0.01 (ND±0.00)	0.07~1.03 (0.51±0.29)	ND~2.35 (1.25±0.61)	0.53~11.19 (5.02±2.93)	20.81~62.62 (37.38±12.18)	0.14~1.93 (0.89±0.54)	0.15~11.89 (1.50±2.88)	36.32~130.16 (81.86±25.67)	16
<i>Lomentaria hakodatensis</i>	ND~0.01 (0.01±0.00)	ND~0.94 (0.29±0.23)	0.14~10.78 (2.22±2.49)	1.90~19.63 (7.78±4.56)	8.07~116.09 (42.82±27.91)	0.36~31.35 (17.97±9.46)	0.25~3.22 (1.03±0.77)	5.06~157.50 (48.25±41.60)	15
Others	ND~0.07 (0.02±0.01)	ND~1.01 (0.34±0.32)	ND~10.37 (2.12±2.16)	ND~42.50 (9.16±8.40)	8.54~301.82 (81.71±79.57)	ND~13.25 (3.48±3.07)	0.15~22.03 (3.45±5.44)	8.30~201.06 (69.45±43.64)	33
Red algae	ND~0.15 (0.01±0.01)	ND~3.74 (0.53±0.47)	ND~10.78 (1.20±1.56)	ND~42.50 (5.51±5.27)	5.62~301.82 (37.80±47.78)	ND~31.35 (3.08±6.20)	ND~22.03 (1.44±3.13)	5.06~311.29 (83.59±53.21)	148
Total	ND~0.31 (0.02±0.02)	ND~5.62 (0.72±0.80)	ND~20.66 (1.34±1.85)	ND~47.31 (6.06±5.49)	0.29~301.82 (35.05±43.10)	ND~34.81 (2.45±4.87)	ND~30.42 (1.58±3.08)	3.12~311.29 (56.17±48.64)	317

¹⁾ND: Non-detectable. ²⁾Parenthesis represents values of mean±SD.

³⁾*Ulva* sp. contains *Ulva lactuca* and *Ulva pertusa*.

⁴⁾*Sargassum* sp. contains *S. horneri*, *S. miyabei*, *S. confusum*, *S. micracanthum* and *S. piluliferum*.

⁵⁾*P. elliptica* and *G. turuturu* represent *Pachymeniopsis elliptica* and *Grateloupia turuturu*, respectively.

량은 시기에 따라서 차이가 있으며, 특히 남, 구리 등의 성분은 환경의 오염과 관련이 있다고 보고한 바 있다. 해조류에서 미량금속 함량은 앞에서 나타낸 바와 같이 품종뿐만 아니라 해조류는 서식 환경수의 미량금속 농도에 쉽게 영향을 받기 때문에 채취장소, 채취시기에 따라라도 변동이 크고, 또한 개체에 따른 차이도 있는 것으로 알려져 있다(4,20-23).

비식용 해조류에서 품종별 미량금속 함량의 유의성을 검정하기 위하여 multiple comparison test를 실시하였으며, 비식용 해조류에서도 식용 해조류와 마찬가지로 미량금속 함량은 품종과 미량금속에 따라 매우 상이하였다. 수은의 경우는 품종간에 유의적 차이를 보이지 않았으나, 카드뮴은 갈조류인 감태와 지층이 등에서 높게 검출되었고, 이들은 파래, 애기마디잘록이, 주름붉은잎, 진두발 및 도박과 $p < 0.05$ 의 뚜렷한 유의적 차이를 나타내었다. 크롬은 애기마디잘록이, 파래 및 지층이에서 도박에 비하여 높게 검출되었으며($p < 0.05$), 그 외의 품종들 간에는 파래-모자반을 제외하고는 유의적 수준이 아니었다. 구리의 경우는 식용해조류와 마찬가지로 녹조류인 파래 종류에서 가장 높게 검출되었으며, 갈파래는 주름붉은잎, 도박, 모자반과는 $p < 0.05$ 로 높은 유의적 차이를 나타내었다. 망간은 지층이에서 가장 높게 검출되어 모든 비식용 품종들과 $p < 0.05$ 로 뚜렷한 유의적 차이를 나타내었으며, 그 외의 품종들 간에는 애기마디잘록이에서 감태와 모자반에 비하여 높게 검출된 것($p < 0.05$)을 제외하고는 유의적 수준이 아니었다. 니켈의 경우 애기마디잘록이에서 가장 높게 검출되어 모든 비식용 품종들과 $p < 0.05$ 로 뚜렷한 유의적 차이를 보였으며, 그 외 품종들 간에는 유의적 수준이 아니었다. 납은 갈파래에서 모자반보다 높게 검출된 것($p < 0.05$)을 제외하고는 품종들 간에 유의적 수준이 아니었다. 아연은 식용해조류와 마찬가지로 홍조류인 갈래잎과 지누아리에서 매우 높게 검출되었으며($p < 0.05$), 다음으로 도박, 지누아리 순이었다.

이상의 결과에서 전국연안에 분포하며 해안지선에서 쉽게 채취할 수 있는 비식용 해조류인 지층이는 카드뮴과 망간의 지표생물로 이용할 수 있을 것으로 판단되며, 애기마디잘

록이와 지누아리는 각각 니켈과 아연의 지표생물로 유용할 것으로 사료된다. 또한, 식용으로서 이용도가 낮은 갈조류인 고리매는 크롬과 납의 지표생물로 사용되어질 수 있을 것으로 사료된다. 반면, Al-Masri 등(15)은 동지중해의 시리아 연안에서 서식하는 해조류에 대한 미량금속 조사에서 갈조류(*Cystoseria* sp.와 *Sargassum vulgare*)는 구리와 크롬의 지표생물로 유용할 것으로 보고하였다. 또한, 구리의 함량은 갈조류에서 가장 높게 검출되었다고 보고하여 녹조류에서 가장 높게 검출된 본 연구 결과와는 상이하였다. 이러한 것은 시리아 연안과 우리나라 연안의 해조류 서식환경과 해조류 종류의 차이 때문으로 추정된다.

식용 및 비식용 해조류의 미량금속 성분간 상관관계

식용 및 비식용 해조류에 함유된 미량금속 성분간의 상관관계의 결과는 Table 6에 나타내었다. 식용 해조류에서의 경우 카드뮴-아연($r=0.239$)은 $p < 0.001$ 수준에서 상관관계를 보였고, 크롬은 니켈($r=0.526$)과 $p < 0.001$ 수준에서 높은 상관관계를 나타내었으며, 망간($r=0.419$), 납($r=0.397$) 및 구리($r=0.313$)와 $p < 0.001$ 수준에서 약한 상관관계를 보였다. 구리는 망간($r=0.327$), 아연($r=0.252$) 및 니켈($r=0.211$)과, 망간은 니켈($r=0.397$) 및 납($r=0.261$)과, 그리고 니켈은 납과 $p < 0.001$ 수준에서 약한 상관관계를 나타내었다. 이상의 결과에서 식용 해조류의 미량금속 함량간 상관관계는 전체 해조류에서의 경우보다 다소 높은 상호 관련성을 나타내었으며, 특히 크롬-니켈은 높은 상관관계를 나타내어 Sánchez-Rodríguez 등(19)의 보고($r=0.878$, $p < 0.01$)와 일치하였다.

한편, 비식용 해조류에서는 크롬은 니켈($r=0.352$), 망간($r=0.271$) 및 구리($r=0.204$)와, 구리는 납($r=0.370$) 및 망간($r=0.235$)과 $p < 0.001$ 수준에서 약한 상관관계를 나타내었다. 또한, 납-수은($r=0.150$), 납-크롬($r=0.165$), 니켈-구리($r=0.191$) 및 니켈-망간($r=0.185$)은 $p < 0.01$ 수준에서 약한 상관관계를 보였다. 비식용 해조류의 미량금속 함량간 상관관계는 전체 해조류 및 식용 해조류에서의 경우보다 매우 낮은 상호 관련성을 나타내었다. 이것은 비식용 해조류의 경우 양식되고

Table 6. Pearson product-moment correlation coefficient for trace metals of edible and non-edible seaweeds

	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Edible seaweeds								
Hg		-0.025	0.014	-0.040	-0.078	0.016	0.022	-0.098
Cd	0.073		-0.144*	0.101	-0.073	-0.128*	-0.149**	0.239***
Cr	-0.010	-0.022		0.313***	0.419***	0.526***	0.397***	0.001
Cu	0.098	-0.065	0.204***		0.327***	0.211***	0.115*	0.252***
Mn	0.104	0.015	0.271***	0.235***		0.397***	0.261***	0.201**
Ni	-0.039	-0.027	0.352***	0.191**	0.185**		0.211***	0.119*
Pb	0.150**	-0.073	0.165**	0.370***	0.138*	0.047		0.113
Zn	-0.096	-0.026	-0.069	0.046	-0.025	-0.078	-0.041	
Non-edible seaweeds								

* $0.01 < p < 0.05$, ** $0.001 < p < 0.01$, *** $p < 0.001$.

있는 식용해조류와 달리 특정 미량금속으로 오염된 육상의 각종 하수에 의해 직접적 영향을 받을 수 있는 조간대에서 시료를 채취하였기 때문에 사료된다.

녹조류, 갈조류, 홍조류의 미량금속 함량 비교

우리나라 연안에서 수집한 해조류 총 620건의 시료, 즉 녹조류(113건), 갈조류(275건) 그리고 홍조류(232건) 간의 미량금속 함량을 비교 분석한 결과는 Fig. 1 및 Table 7과 같다. 수은의 경우 갈조류에서 가장 높게 검출되었으며, 갈조류-홍조류 간에는 $p < 0.001$ 의 유의적 차이를 보였다. 카드뮴은 홍조류에 가장 높게 검출되었으나 홍조류-갈조류 사이에는 유의적 차이가 없었고, 녹조류에서 가장 낮게 검출되었다($p < 0.001$). 크롬은 녹조류에서 가장 높게 검출되었으며($p < 0.001$), 홍조류와 갈조류 사이에는 유의 수준을 보이지 않았다. 구리 역시 녹조류에서 가장 높게 검출되었으며(홍조류와 $p < 0.05$, 갈조류와 $p < 0.001$), 다음으로 홍조류, 갈조류

순이었다. 망간과 니켈은 녹조류-홍조류간의 유의적 차이 없이 비슷하게 검출되었고, 갈조류에서 가장 낮게 검출되었다. 납은 녹조류에서 가장 높게 검출되었으며, 녹조류-갈조류 간에는 $p < 0.05$ 의 유의적 차이를 보였다. 아연은 홍조류에서 가장 높게 검출되었으며($p < 0.001$), 녹조류-갈조류 간에는 유의 수준을 나타내지 않았다. 이상의 결과에서 갈조류에서 수은과 카드뮴이 높게, 녹조류에서 크롬, 구리, 망간, 니켈, 납이 높게, 그리고 홍조류에서는 아연이 대체로 높게 검출되었다.

녹조류, 갈조류 및 홍조류의 미량금속 농축계수는 우리나라 연안 해수의 미량금속 평균농도(30)를 기준으로 건조함량에 대하여 산출하여 나타내었다(Fig. 2). 이때, 카드뮴은 갈조류(약 6,000), 홍조류(약 5,000), 녹조류(약 2,000) 순으로

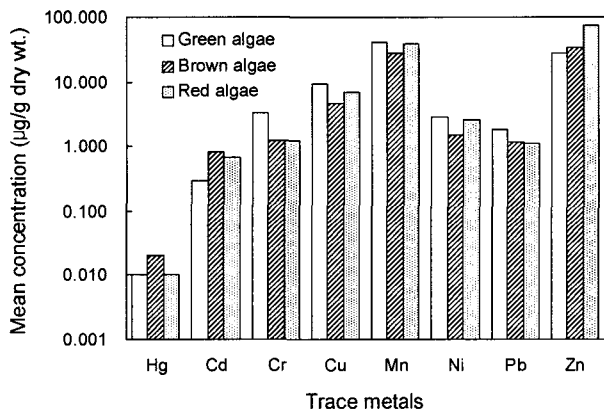


Fig. 1. Comparison of trace metal concentrations among green, brown and red algae.

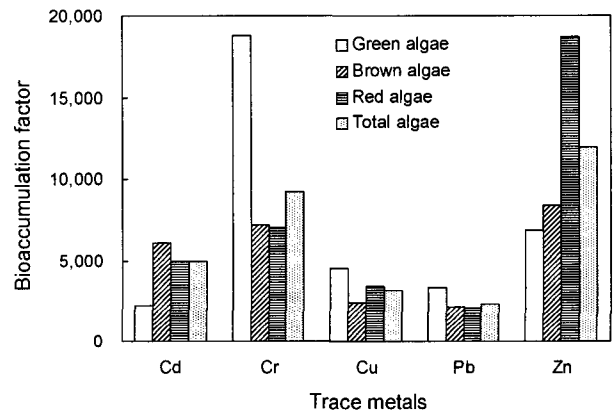


Fig. 2. Bioaccumulation factor calculated by dividing the mean metal concentrations ($\mu\text{g/g}$ dry weight) of marine algae by the mean metal concentrations ($\mu\text{g/mL}$) of sea water in Korean coast. The mean metal concentrations of sea water published by NFRDI (30) are used for calculating bioaccumulation factor.

Table 7. Results of the one-way analysis of variance for trace metal concentrations of green, brown and red algae

Group	Marine algae					
	Green algae	Brown algae	Red algae	Green algae	Brown algae	Red algae
		Hg			Cr	
Green algae		0.076 ¹⁾ (2.588) ²⁾	0.215 (1.546)		<0.001 (25.578)	<0.001 (28.052)
Brown algae	<0.001 (20.377)		<0.001 (12.031)	<0.001 (25.603)		0.986 (0.014)
Red algae	<0.001 (13.568)	0.099 (2.328)		0.0204 (3.938)	<0.001 (7.094)	
		Cd			Cu	
Green algae		0.001 (6.684)	0.929 (0.074)			0.039 (4.661)
Brown algae	<0.001 (8.972)		0.002 (6.282)	0.095 (2.371)		0.118 (2.152)
Red algae	0.859 (0.152)	0.009 (4.789)		<0.001 (52.163)	<0.001 (73.819)	0.961 (0.040)
		Ni			Zn	

¹⁾P-value. ²⁾F-value.

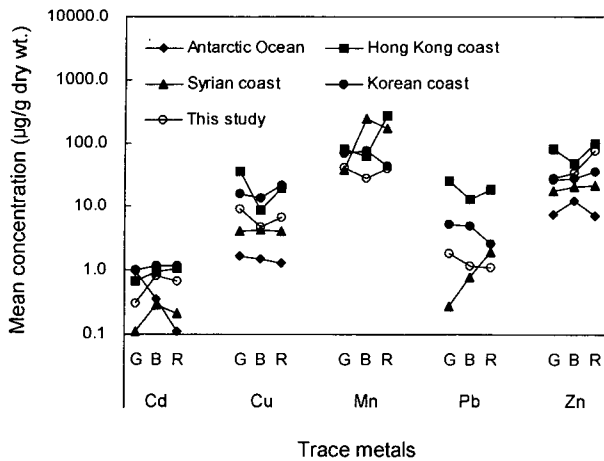


Fig. 3. Comparison of bibliographical data on trace metal concentrations of green (G), brown (B) and red (R) algae from different geographical area. Reference results are obtained from marine algae of Antarctic Ocean (17), Hong Kong coast (16), Korean coast (8), Syrian coast (Eastern Mediterranean sea, 15).

많이 농축되는 것으로 밝혀졌다. 크롬, 구리 및 납의 농축계수는 녹조류에서 각각 약 19,000, 4,500 및 3,300으로 가장 높았으며, 아연은 홍조류에서 약 19,000으로 가장 많이 농축되는 것으로 나타났다. 이것은 해수중에서 생육하는 해조류가 해수 중에 용존하는 미량금속을 생체에 필요한 만큼 흡수하여 이용하기 때문에 해수 중에 많이 존재하는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 칼륨 등의 농축율은 비교적 낮으나, 해수중에 적게 존재하는 미량금속의 농축율은 높은 것으로 사료된다.

녹조류, 갈조류 및 홍조류의 미량금속간의 상관관계를 살펴보면, 녹조류에서는 크롬-니켈($r=0.467, p<0.001$), 크롬-망간($r=308, p<0.001$) 및 구리-망간($r=305, p<0.01$)간에서 대체로 높은 상관관계를 나타내었다. 갈조류에서 크롬은 니켈($r=0.415$), 망간($r=0.410$) 및 납($r=0.340$)과, 망간은 니켈($r=0.417$)과 $p<0.001$ 수준에서 대체로 높은 상관관계를 나타내었다. 홍조류에서 크롬은 니켈($r=0.446$), 구리($r=0.439$) 및 망간($r=0.334$), 수은은 납($r=0.351$)과 $p<0.001$ 수준에서 대체로 높은 상관관계를 나타내었다. 그리고 전체적으로 갈조류>홍조류>녹조류 순으로 금속간의 상관관계가 높은 것으로 나타났으며, 갈조류 및 홍조류에서 각각 망간-니켈 및 수은-납 간에 특이하게 높은 상관관계를 보였다(결과 미제시).

우리나라 연안산과 외국 연안에 서식하는 녹조류, 갈조류 및 녹조류의 미량금속 함량을 비교한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 우리의 결과는 우리나라 연안산 해조류(8) 및 우리나라와 가까운 홍콩 연안에 서식하는 해조류(16)와는 카드뮴, 구리, 망간, 납 및 아연의 함량의 분포가 아주 유사한 경향을 나타내었다. 반면, 동지중해의 시리아 연안에 서식하는 해조류(15)와는 카드뮴은 매우 유사하였으나, 구리, 아연, 망간 및 납은 상이하였다. 또한, 남극연안에 서식하는 해조류(17)와는 카드뮴, 구리 및 아연 모두 아주 다른 경향을 나

타내었다. 따라서 해조류 분류에 따른 미량금속 분포도는 서식환경 및 종류에 따라 매우 상이함을 알 수 있었다.

요 약

우리나라 연안에서 생산되는 미역, 김, 파래 등 식용 해조류뿐만 아니라 비식용 해조류의 미량금속 오염실태를 파악하여 연안산 해조류의 식품 위생학적 안전성을 확보하고자 수은, 카드뮴, 납, 구리, 아연, 니켈, 망간 및 크롬 등을 대상으로 그 함량을 조사하였다. 해조류 총 620건의 시료에 대한 채취지역별 미량금속 함량을 비교한 결과, 수은, 카드뮴, 니켈 및 망간 등은 충남 태안지역에서 대체로 높게 검출되었고, 크롬은 영덕, 구리는 통영 그리고 납과 아연은 울산지역이 높게 검출되는 경향을 나타내었다. 해조류의 미량금속은 아연, 망간, 구리 순으로 우리 체내에서 없어서는 안 될 필수 성분들의 함량이 높았으며, 다음으로 크롬, 니켈, 납의 농도는 비슷한 수준이었고, 카드뮴, 수은 순이었다. 또한, 갈조류에서 수은과 카드뮴이 높게, 녹조류에서 크롬, 구리, 망간, 니켈, 납이 높게 그리고 홍조류에서는 아연이 대체로 높게 검출되었다. 식용 해조류의 미량금속 함량은 우리나라의 해산 어패류의 미량금속 잔류허용기준(생물기준, 수은 0.5 ppm, 납 및 카드뮴 2.0 ppm)과 비교할 때 대단히 낮은 수준이었다. 전국연안에 넓게 분포하며 해안지선에서 쉽게 채취할 수 있는 비식용 해조류인 지층이는 카드뮴과 망간의 bio-monitor로, 그리고 애기마디잘룩이와 지누아리는 각각 니켈과 아연의 biomonitor로 유용할 것으로 사료된다. 또한, 식용으로서 이용도가 낮은 갈조류인 고리매는 크롬과 납의 bio-monitor로 사용되어질 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립수산과학원의 “해조류의 중금속 제거기술 개발” 연구과제의 일부로 수행된 것입니다. 시료 분석에 도움을 주신 국립수산과학원 서해수산연구소 김평중 박사님께 감사드립니다.

문 헌

1. Nishizawa K, Murasugi S. 1988. *Kaisounohon*. Kenseisha, Tokyo. p 215.
2. Cho DM, Kim DS, Lee DS, Kim HR, Pyeon JH. 1995. Trace components and functional saccharides in seaweed - 1. Changes in proximate composition and trace element according to the harvest season and places. *Bull Kor Fish Soc* 28: 49-59.
3. KREI (Korea Rural Economic Institute). 2003. Food Balance Sheet (2002). p 277.
4. 浅川明彦. 1994. 海藻と元素の話. *水産の研究* 13: 77-81.
5. Conti ME, Cecchetti G. 2003. A biomonitoring study: Trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas.

- Environ Res* 93: 99-112.
6. Kim CY. 1972. Studies on the contents of mercury, cadmium, lead and copper in edible seaweeds in Korea. *Bull Kor Fish Soc* 5: 83-96.
 7. Kim CY, Won JH. 1974. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in the surrounding seawater and in seaweeds, *Undaria pinnatifida* and *Sargassum fulvellum*, from Suyeong Bay in Busan. *Bull Kor Fish Soc* 7: 169-178.
 8. Pak CK, Yang KR, Lee IK. 1977. Trace metals in several edible marine algae of Korea. *J Oceanol Soc Kor* 12: 41-47.
 9. Lee JH, Sung NJ. 1980. The content of minerals in algae. *J Kor Soc Food Nutr* 9: 51-58.
 10. Choi SN, Lee SU, Chung KH, Ko WB. 1998. A study of heavy metals contents of the seaweeds at various area in Korea. *Kor J Soc Food Sci* 14: 25-32.
 11. MOMAF (Ministry of Maritime Affairs & Fisheries). 2002. Standard Methods for Marin Environment. p 330.
 12. Fariás S, Arisnabarreta SP, Vodopivec C, Smichowski P. 2002. Levels of essential and potentially toxic trace metals in Antarctic macro algae. *Spectrochim Acta Part B* 57: 2133-2140.
 13. Campanella L, Conti ME, Cubadda F, Sucapane C. 2001. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environ Pollut* 111: 117-126.
 14. Topcuoğlu S, Güven KC, Balkıs N, Kirbaşoğlu Ç. 2003. Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish coast of the Black Sea, 1998-2000. *Chemosphere* 52: 1683-1688.
 15. Al-Masri MS, Mamish S, Budier Y. 2003. Radionuclides and trace metals in eastern Mediterranean Sea algae. *J Environ Radioact* 67: 157-167.
 16. Ho YB. 1987. Metals in 19 intertidal macroalgae in Hong Kong waters. *Mar Pollut Bull* 18: 564-565.
 17. de Moreno JEA, Gerpe MS, Moreno VJ. 1997. Heavy metals in Antarctic organisms. *Polar Biol* 17: 131-140.
 18. Kim SK, Lee JW, Kim AJ. 1997. The study on the sea food pollution according to environmental pollution of the western coast in Korea (I . Fish). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 851-859.
 19. Sánchez-Rodríguez I, Huerta-Díaz MA, Choumiline E, Holguín-Quiñones O, Zertuche-González JA. 2001. Elemental concentration in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California Sur, Mexico: implications for the geochemical control of metals in algal tissue. *Environ Pollut* 114: 145-160.
 20. Gnassia-Barelli M, Lemee R, Pesando D, Romeo M. 1995. Heavy metal distribution in *Caulerpa taxifolia* from the north-western Mediterranean. *Mar Pollut Bull* 30: 749-755.
 21. Ishii T, Suzuki H, Koyanagi T. 1978. Determination of trace elements in marine organisms- I . Factors for variation of concentration of trace elements. *Bull Japan Soc Sci Fish* 44: 155-162.
 22. Ishikawa M, Izawa G, Omori T, Yoshihara K. 1987. Annual variation of elemental quantities in brown sea algae *Hijiki*, *Hijikia fusiform*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 53: 853-859.
 23. Hu S, Hung C, Wu M. 1996. Cadmium accumulation by several seaweeds. *Sci Total Environ* 187: 65-71.
 24. Ikebe K, Nishimune T, Tanaka R. 1991. Contents of 17 metal elements in food determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Food Hyg Soc Japan* 32: 48-56.
 25. Phaneuf D, Côté I, Dumas P, Ferron LA, LeBlanc A. 1999. Evaluation of the contamination of marine algae (seaweed) from the St. Lawrence River and likely to be consumed by humans. *Environ Res Section A* 80: S175-S182.
 26. KFDA (Korea Food and Drug Administration). 2000. *Food Code*. p 45-46.
 27. NFRDI (National Fisheries Research and Development Institute). 1995. *Supplemented Chemical Composition of Marine Products in Korea*. p 74-79.
 28. 鹽見一雄. 1999. 藻類の安全性について. *藻類* 47: 205-212.
 29. van Netten C, Hoption Cann SA, Morley DR, van Netten JP. 2000. Elemental and radioactive analysis of commercially available seaweed. *Sci Total Environ* 255: 169-175.
 30. NFRDI (National Fisheries Research and Development Institute). 2001. NFRDI Research Project Report. p 365-377.

(2005년 5월 23일 접수; 2005년 8월 1일 채택)