

慶南 溫山面 一帶의 海藻類에 關한 研究

1. 重金屬 含量

金英煥 · 李鉦浩 · 盧在植
(韓國原子力研究所 環境部)

On the Marine Algae in Onsan Area, East Coast of Korea

1. The Contents of Heavy Metals

Kim, Young Hwan, Jeong Ho Lee and Chae Shik Rho
(Environment Department, Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul)

ABSTRACT

The quantity of heavy metals (As, Cd, Cu, Pb, Zn) contained in marine algae collected in Onsan-myon on the east coast of Korea from March to December 1978 was determined as a part of the environmental base line survey of the Onsan Industrial Base.

In general, green algae have a higher Cu content than either brown or red algae, and brown algae have higher As and lower Cu contents, while red algae have a higher Zn content. Significant differences between algal species in either Cd or Pb content were however not found.

緒 論

一般的으로 海藻類를 포함한 海洋生物은 생물체 종류에 따라 일정한 濃縮係數로서 棲息處의 주위 환경에 含有되어 있는 각종 원소를 體內組織에 축적시키는 것으로 알려져 있다(Lowman *et al.*, 1971; 吉田, 1975). 따라서 海洋生態系에 유입되어지는 重金屬을 포함한 각종 원소들은 海水에 擴散 稀釋되어지기는 하나, 한편으로는 生物體內에 축적되어지므로 海洋環境에서 生育하는 각종 생물은 이러한 汚染物質에 대한 monitoring 역할을 담당할 수 있는 것이다(Keeney *et al.*, 1976).

環境 內에 분포하는 각종 원소를 가운데 重金屬類가 海藻類의 生育에 미치는 영향에 대한 研究는 外國의 경우 다각적으로 수행되고 있으나(Lowman *et al.*, 1966; Schneider, 1971), 國內에서는 주로 海藻類의

重金屬 含量에 대한 研究만 遂行되었을 뿐이다(李 등, 1971; 梁 등, 1975; Lee *et al.*, 1976; Pak *et al.*, 1977).

慶尙南道 蔚州郡 溫山面 一帶에는 亞鉛, 납, 銅製鍊 등 대규모 非鐵金屬工場들이 建設되고 있는데, 이들이 모두 완공되어 正常稼動하게 되면 重金屬類 등의 有害成分이 인근 海洋生態계에 유입될 가능성이 있다.

따라서 本 調査는 溫山面 一帶에 대한 基礎環境調査의 一環으로 수행되었으며, 여기 生育하는 海藻類의 重金屬 含量을 調査함으로써 기타 지역에서의 경우와 비교 검토하고, 工業基地 가동 후의 變化를 추적할 수 있는 기초자료를 확보하고자 試圖되었다.

材料 및 方法

材料는 해조류중 食用性이며 다량으로 採取可能한 種들을 우선적으로 取하였고, 非食用性인 경우일지라

도 溫山面 一帶에 보편적으로 生育하며 다른 지역에서의 조사결과와 비교 검토가 가능한 種들을 1978年 3月, 6月, 9月 그리고 12月의 4회에 걸쳐 採取하였다(Fig. 1). 採取된 海조류는 아이스 박스에 넣어 냉장 운반하여 實驗室에서 淡水로 충분히 씻고, 不純物을 제거한 후 80°C에서 2일간 乾燥시켰으며, 假根을 제외한 葉狀部 만을 分析試料로 取하였다.

重金屬 조사항목으로는 As, Cd, Cu, Pb, 및 Zn의 5가지를 선정하고 각기 다음과 같은 방법으로 測定하였다.

As 試料를 Kjeldahl flask에서 HNO₃, H₂SO₄와 Ammonium oxalate 溶液으로 反應시킨 후 氣體發生裝置에서 Zn에 의해 置換된 Arsine을 AgDDTC-pyridine 溶液으로 吸收시켜 檢液으로 사용하였다. 分析은 分光光度計(Coleman Spectrometer Model 6-20A)를 사용하여 波長 535 nm에서 As 標準溶液과 함께 吸光度를 측정하여 檢量曲線으로 測定하였다(日本分析化學會關東支部, 1972; A.O.A.C., 1975).

Cd, Cu, Pb, Zn 試料를 Kjeldahl flask에서 HNO₃와 H₂SO₄로 反應시키고, 분해 종료후 NH₄OH와 증류수를 加하여 一定量으로 稀석하였다. 이 試料溶液을 separatory funnel에서 BFB 指示劑, NH₄OH, 飽和 (NH₄)₂SO₄, APDC 溶液과 MIBK로 反應시킨 후 MIBK 層을 分取해서 檢液으로 사용하였다. 分析은 原子吸光分光光度計(Atomic Absorption Spectrophotometer, Shimadzu Model AA-610S)를 사용하여 Cd 228.8 nm, Cu 324.7nm, Pb 283.3nm, 그리고 Zn의 경우 213.8 nm의 波長에서 各各의 標準溶液과 함께 測定, 檢量曲線으로 測定하였다(日本分析化學會關東支部, 1972).

結果 및 考察

本 調査에서 採集된 海藻類는 總 15種 34가지로서 綠藻類가 3種 8가지, 褐藻類가 5種 14가지, 그리고 紅藻類가 7種 12가지였으며, 이들의 重金屬 含量은 Tables 1~5 (Table 1, As; Table 2, Cd; Table 3, Cu; Table 4, Pb; Table 5, Zn)에, 各 種類別 重金屬 含量範圍와 平均値는 Fig. 2에 나타내었다.

溫山面 沿岸에 生育하는 海조류의 As 含量은 Table 1에서 볼 수 있는 것과 같이 褐藻類에서 8~80μg/g-dry의 비교적 높은 범위를 보였으나, 綠藻類와 紅藻類에서는 모두 19個 材料중 9個 材料에서 As의 含量이 檢出限界(1.0μg/g) 以下였고, 檢出된 材料들 역시 10μg/g-dry 以下の 含量을 나타내었다. 各 種류別 As 含量 平均치는 綠藻類 2.21μg/g-dry, 褐藻類 21.74μg/g-dry, 그리고 紅藻類 3.83μg/g-dry로서 褐藻類가 綠藻類보다 10倍 가량 높았다(Fig. 2).

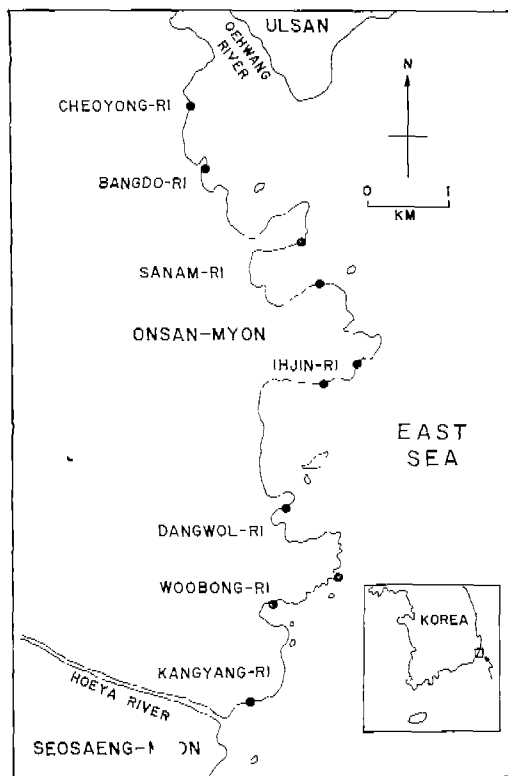


Fig. 1. The location of the sampling sites.

梁 등 (1975)은 南海岸의 光陽灣에 生育하는 海藻類의 As 含量에 대하여 綠藻類(*Ulva pertusa*, *Enteromorpha linza*) 1.6~24.0ppm (平均 7.0ppm)과 褐藻類(*Undaria pinnatifida*, *Sargassum thunbergii*) 4.5~82.6ppm (平均 46.0ppm)의 含量범위를 報告하였고, Lee et al. (1975)은 *Undaria pinnatifida*에서 18~52ppm (平均 40ppm)의 범위를 報告하였는데, 褐藻類에서 As 含量이 높은 현상은 본 조사결과와 같으나 그 측정량이 全般적으로 낮았음은 注目할 事이다.

이 밖에, 外國의 몇 報告에서도 유사한 측정결과를 보여주고 있는데 (Schneider, 1971; 下川 등, 1971; 安達 등, 1978), 海藻類중 특히 褐藻類에서 As가 높은 含量을 보이는 理由는 아직도 明確하지 않다.

Cd 含量은 *Zanardinula cornea* (12月)의 4.22μg/g-dry와 *Sargassum thunbergii* (12月)의 3.01μg/g-dry를 제외하고는 거의 모두 1~2 μg/g-dry의 범위를 보였다(Table 2). 海藻類 各 種類別 Cd 含量의 平均値는 綠藻類 1.44μg/g-dry, 褐藻類 1.52μg/g-dry, 및 紅藻類 1.68μg/g-dry로서 種류별로 뚜렷한 差異는 나타나지 않았다(Fig. 2). 韓國産 食用 海藻類의 Cd 含量에 대하여 Pak et al. (1977)은 綠藻類 0.1~3.8 μg/g-dry (平均 1.0μg/g-dry), 褐藻類 0.2~3.7μg/g-dry (1.2μg/g-dry), 그리고 紅藻類 0.3~2.8μg/g-dry

Table 1. Arsenic contents in marine algae of Onsan area, 1978 (unit : $\mu\text{g/g-dry}$)

Species	Mean*	Mar.	June	Sep.	Dec.
Chlorophyta					
<i>Enteromorpha</i> -complex	4.55	7.01	6.63		N.D.
<i>Ulva pertusa</i>	1.00	2.26	N.D.	N.D.	1.74
<i>Cladophora</i> -complex	N.D.**			N.D.	
Phaeophyta					
<i>Undaria pinnatifida</i>	17.95	8.69	19.10	16.27	27.75
<i>Sargassum horneri</i>	21.65	26.33	21.67		16.96
<i>S. thunbergii</i>	23.75	29.33	27.03	14.88	
<i>S. fulvellum</i>	23.43		26.33		20.52
<i>S. ringgoldianum</i>	27.72		27.72		
Rhodophyta					
<i>Gelidium amansii</i>	N.D.		N.D.		
<i>Pachymeniopsis elliptica</i>	2.70		N.D.	N.D.	8.09
<i>Gigartina tenella</i>	7.97		9.60	6.34	
<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	2.85			2.85	
<i>Chondrus ocellatus</i>	N.D.			N.D.	
<i>Zanardinula cornea</i>	7.22				7.22
<i>Gracilaria verrucosa</i>	4.00			7.99	N.D.

* To obtain the mean value, N.D. was regarded as 0 $\mu\text{g/g-dry}$. ** N.D.: Not detectable.

Table 2. Cadmium contents in marine algae of Onsan area, 1978 (unit : $\mu\text{g/g-dry}$)

Species	Mean	Mar.	June	Sep.	Dec.
Chlorophyta					
<i>Enteromorpha</i> -complex	1.28	1.21	1.15		1.48
<i>Ulva pertusa</i>	1.69	1.93	1.85	0.92	2.04
<i>Cladophora</i> -complex	0.92			0.92	
Phaeophyta					
<i>Undaria pinnatifida</i>	1.30	1.16	1.72	1.59	0.73
<i>Sargassum horneri</i>	1.41	1.51	1.67		1.04
<i>S. thunbergii</i>	1.86	1.85	1.28	1.31	3.01
<i>S. fulvellum</i>	1.60		1.26		1.94
<i>S. ringgoldianum</i>	1.23		1.23		
Rhodophyta					
<i>Gelidium amansii</i>	1.31		1.28	1.33	
<i>Pachymeniopsis elliptica</i>	1.57		1.59	1.09	2.04
<i>Gigartina tenella</i>	1.33		1.33	1.33	
<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	1.23			1.23	
<i>Chondrus ocellatus</i>	1.03			1.03	
<i>Zanardinula cornea</i>	4.22				4.22
<i>Gracilaria verrucosa</i>	1.86			1.54	2.18

Table 3. Copper contents in marine algae of Onsan area, 1978

(unit: $\mu\text{g/g-dry}$)

Species	Mean	Mar.	June	Sep.	Dec.
Chlorophyta					
<i>Enteromorpha</i> -complex	8.98	6.89	5.11		14.95
<i>Ulva pertusa</i>	5.81	5.02	7.11	4.44	6.68
<i>Cladophora</i> -complex	9.33			9.33	
Phaeophyta					
<i>Undaria pinnatifida</i>	1.66	1.53	2.22	1.33	1.55
<i>Sargassum horneri</i>	3.63	1.94	5.33		3.62
<i>S. thunbergii</i>	4.91	2.29	4.22	4.00	9.14
<i>S. fulvellum</i>	2.83		2.89		2.76
<i>S. ringgoldianum</i>	1.78		1.78		
Rhodophyta					
<i>Gelidium amansii</i>	2.45		2.22	2.67	
<i>Pachymeniopsis elliptica</i>	6.59		4.44	2.22	13.10
<i>Gigartina tenella</i>	2.45		2.22	2.67	
<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	3.89			3.89	
<i>Chondrus ocellatus</i>	2.44			2.44	
<i>Zanardinula cornea</i>	12.76				12.76
<i>Gracilaria verrucosa</i>	4.90			3.33	6.47

Table 4. Lead contents in marine algae of Onsan area, 1978

(unit: $\mu\text{g/g-dry}$)

Species	Mean	Mar.	June	Sep.	Dec.
Chlorophyta					
<i>Enteromorpha</i> -complex	3.26	4.48	2.26		3.03
<i>Ulva pertusa</i>	4.76	4.97	2.83	2.83	8.40
<i>Cladophora</i> -complex	2.83			2.83	
Phaeophyta					
<i>Undaria pinnatifida</i>	2.35	2.78	2.26	2.83	1.51
<i>Sargassum horneri</i>	2.12	2.23	2.08		2.06
<i>S. thunbergii</i>	4.49	4.33	2.17	2.83	8.63
<i>S. fulvellum</i>	2.11		1.89		2.33
<i>S. ringgoldianum</i>	2.08		2.08		
Rhodophyta					
<i>Gelidium amansii</i>	2.45		2.26	2.64	
<i>Pachymeniopsis elliptica</i>	6.07		2.26	3.07	12.88
<i>Gigartina tenella</i>	2.36		2.08	2.64	
<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	2.83			2.83	
<i>Chondrus ocellatus</i>	2.64			2.64	
<i>Zanardinula cornea</i>	6.71				6.71
<i>Gracilaria verrucosa</i>	2.13			3.02	1.23

Table 5. Zinc contents in marine algae of Onsan area, 1978

(unit : $\mu\text{g/g-dry}$)

Species	Mean	Mar.	June	Sep.	Dec.
Chlorophyta					
<i>Enteromorpha</i> -complex	27.0	25.3	23.3		32.4
<i>Ulva pertusa</i>	64.5	20.0		50.0	123.4
<i>Cladophora</i> -complex	63.9			63.9	
Phaeophyta					
<i>Undaria pinnatifida</i>	27.0	24.4	33.3	26.7	23.5
<i>Sargassum horneri</i>	53.6	17.5			89.7
<i>S. thunbergii</i>	59.9	26.4	93.3		
<i>S. fulvellum</i>	74.0		128.9		19.1
<i>S. ringgoldianum</i>	69.4		69.4		
Rhodophyta					
<i>Gelidium amansii</i>	99.7		43.3	156.1	
<i>Pachymeniopsis elliptica</i>	78.9			78.9	
<i>Gigartina tenella</i>	37.3		45.6	28.9	
<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	84.7			84.7	
<i>Chondrus ocellatus</i>	128.9			128.9	
<i>Zanardinula cornea</i>	142.1				142.1
<i>Gracilaria verrucosa</i>	111.1			133.9	88.2

g-dry (1.2 $\mu\text{g/g-dry}$)의 측정범위를 보였는데, 본 조사결과도 이와 매우 유사한 것으로 나타났다.

Cu 함량은 Table 3에 나타난 바와 같이全般적으로 1.33~14.95 $\mu\text{g/g-dry}$ 의 범위를 보였으나, 12월에 채집된 3종류(*Enteromorpha*-complex, *Pachymeniopsis elliptica*, *Zanardinula cornea*)에서 10 $\mu\text{g/g-dry}$ 이상으로 나타났을 뿐, 대체로 2~10 $\mu\text{g/g-dry}$ 의 범위를 보였다.海藻類各種類別 Cu 함량 平均値는 綠藻類 7.44 $\mu\text{g/g-dry}$, 褐藻類 3.19 $\mu\text{g/g-dry}$, 그리고 紅藻類 4.87 $\mu\text{g/g-dry}$ 여서 綠藻類에서 높고 褐藻類에서 다소 낮음을 보였다(Fig. 2). Pak *et al.* (1977)은 韓國産食用海藻類의 Cu 함량에 대하여 綠藻類 5~40 $\mu\text{g/g-dry}$ (平均 16 $\mu\text{g/g-dry}$), 褐藻類 4~38 $\mu\text{g/g-dry}$ (14 $\mu\text{g/g-dry}$), 그리고 紅藻類 7~45 $\mu\text{g/g-dry}$ (22 $\mu\text{g/g-dry}$)의 範圍를 보였고, 李 등(1971)은 食用褐藻類의 Cu 함량을 0.0006~0.0044% (平均 0.0016%)의 범위로 報告하였는데, 溫山面一帶에 生育하는 해조류의 Cu 함량은 이들 결과에 비하여 전반적으로 낮은 값을 나타내고 있다.

Pb 함량은 Table 4에 나타난 바와 같이 12월에 採集된 *Pachymeniopsis elliptica*(12.88 $\mu\text{g/g-dry}$)를 제외하고는 대체로 2~8 $\mu\text{g/g-dry}$ 의 범위였다. 種類別로는 綠藻類가 平均 3.95 $\mu\text{g/g-dry}$, 褐藻類 2.86 $\mu\text{g/g-dry}$,

그리고 紅藻類 3.69 $\mu\text{g/g-dry}$ 로서 種類別로 뚜렷한 差異는 없었다(Fig. 2). 韓國産食用海藻類의 Pb 함량에 대하여 Pak *et al.* (1977)은 綠藻類 2.1~10.7 $\mu\text{g/g-dry}$ (平均 5.3 $\mu\text{g/g-dry}$), 褐藻類 2.6~8.9 $\mu\text{g/g-dry}$ (5.0 $\mu\text{g/g-dry}$), 그리고 紅藻類 0.9~5.1 $\mu\text{g/g-dry}$ (2.6 $\mu\text{g/g-dry}$)로 報告하고 있으며 본 조사결과도 이와 유사하였다.

Zn 함량은 Table 5에 나타난 바와 같이 대체로 20~90 $\mu\text{g/g-dry}$ 의 범위를 보였으나, 6월에 採集된 *Gelidium amansii* 등 몇 材料에서는 100~150 $\mu\text{g/g-dry}$ 의 높은 함량을 보였다. 各種類別 Zn 함량 平均値는 綠藻類 48.3 $\mu\text{g/g-dry}$, 褐藻類 50.2 $\mu\text{g/g-dry}$, 그리고 紅藻類 93.1 $\mu\text{g/g-dry}$ 로서, 紅藻類에서 높은 함량을 나타내었다(Fig. 2). 이 결과는 Pak *et al.* (1977)의 報告(綠藻類 2~95 $\mu\text{g/g-dry}$, 褐藻類 8~84 $\mu\text{g/g-dry}$, 紅藻類 12~68 $\mu\text{g/g-dry}$)에서보다 다소 높은 값이나, 李 등(1971)에 의한 韓國産食用褐藻類의 Zn 함량(平均 0.0608%) 보다는 월등히 낮음을 볼 수 있다.

以上 結果를 종합하여 본 때 現在 溫山面 沿岸에 生育하는 海藻類의 重金屬 함량은 韓國 沿岸의 기타 지역에서 報告된 結果들과 대체로 一致하고 있다. 또한 種類別로는 綠藻類는 Cu 함량이 높고, 褐藻類는 As 함량이 높은 反面 Cu 함량이 낮고, 紅藻類는 Zn 함량이

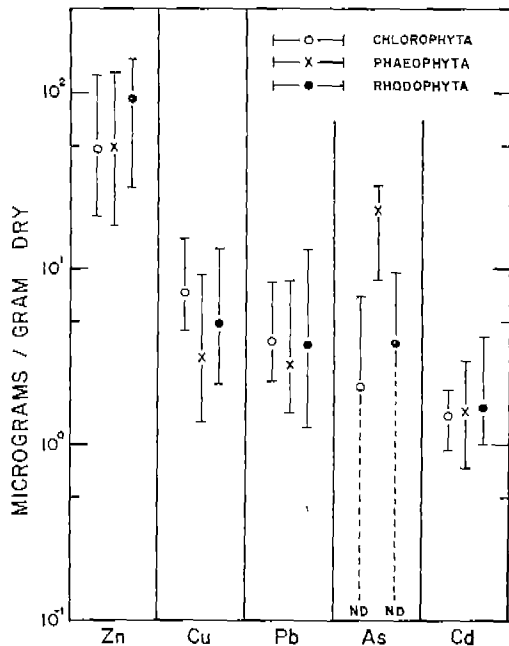


Fig. 2. Average heavy metal contents together with their ranges in marine algae of Onsan area, 1978.

높았다. 그러나 紅藻類인 *Zanardinula cornea*의 경우, 重金屬 全般에 걸쳐 모두 높은 함량을 보였음이 특異하다 (Tables 1~5).

한편, 生物體가 주위 환경에 분포하고 있는 各種 元素들을 體内に 濃縮시키는 정도는 元素의 종류뿐 아니라 生物體 종류에 따라 多様な 범위로 나타나므로 (Lowman et al., 1971; Svedrup et al., 1972), 生物體의 各種 元素들에 대한 濃縮係數를 求하기 위한 기초 자료로서 海水의 重金屬 濃度 調査를 한 結果 Hg 문 제의 한 모든 重金屬이 測定限界值인 0.01mg/l 以下로 나타나서 (嚴 등, 1979), 海藻類의 重金屬에 대한 濃縮係數의 檢討가 이루어지지 못하였다.

摘 要

慶尙南道 蔚州郡 溫山面 一帶에 대한 基礎環境調査의 一環으로 1978年 3月~12월에 걸쳐 溫山面 一帶에 生育하는 海藻類의 5가지 重金屬(As, Cd, Cu, Pb, Zn) 함량을 調査하였다. 採集 分析된 海藻類는 總 15種 34 가지로서 대체로 綠藻類는 Cu 함량이 높고, 褐藻類는 As 함량이 높은 反面 Cu 함량이 낮고, 紅藻類는 Zn 함량이 높았다. 그러나 Cd 과 Pb 함량은 種類別로 뚜렷한 差異를 나타내지 않았다.

參 考 文 獻

安達修--松江陸子·川井英雄·細貝祐太郎·二宮隆博·岡田太郎. 1978. 海藻中のヒ素, セレン, フッ素およびヨウ素含有量について. 食衛誌 19: 491--495.

Association of Official Analytical Chemists. 1975. Official methods of analysis of the A.O.A.C. 12th ed.

Keeney, W. L., W. G. Breck, G. W. Vanloon and J. A. Page. 1976. The determination of trace metals in *Cladophora glomerata*-*C. glomerata* as a potential biological monitor. *Water Res.* 10: 981--984.

Lee, C., N. B. Kim and I. C. Lee. 1975. A survey of some trace elements in biological samples by neutron activation analysis. *KAERI Tech. Rep.* 2: 567--647.

—. 1976. Study on the concentration of some trace elements in the diet in Korea. *J. Korean Nucl. Soc.* 8: 195--201.

李仁圭·沈相七·趙漢玉·李鍾旭. 1971. 韓國産 食用 海藻類의 成分에 關한 研究 I. 數種 食用 褐藻類의 構成成分에 關하여. *한국농과학지* 14: 213--220.

Lowman, F. G., D. K. Phelps, R. McClin, V. Roman de Vega, I. Oliver de Padovani and R. J. Garcia. 1966. Interactions of the environmental and biological factors on the distribution of trace elements in the marine environment. In *Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters*, IAEA, IAEA-SM-72/15, pp. 249--265.

Lowman, F. G., T. R. Rice and F. A. Richards. 1971. Accumulation and redistribution of radionuclides by marine organisms. In *Radioactivity in the marine environment*, pp. 161--199, National Academy of Sciences.

日本分析化學會關東支部. 1972. 公害分析指針 7, 食品編 1-a. 共立出版株式會社, 東京.

Pak, 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.

嚴在植 外 22人. 1979. 溫山工業團地 環境調査. *한국원자력연구소*, pp. 1--231.

Schneider, R. F. 1971. The impact of various heavy metals on the aquatic environment. *U.S. E.P.A., Tech. Rep.* No. 2, PB 214 562.

下川洪平·堀部信好·寺町雅子·森 仁. 1971. 市販海藻製品中のヒ素含量について. *食衛誌* 12: 330--332.

Svedrup, H. U., M. W. Johnson and R. H. Fleming. 1972. *The oceans; their physics, chemistry, and general biology.* 10th ed., Prentice-Hall, Inc., N.J.

梁慶麟 外 8人. 1975. 과학분석에 의한 광양안의 환경조사연구. *과학기술지* STF-74-6: 75--93.

吉田多摩尖. 1975. 食物連鎖および生物濃縮. *食衛誌* 16: 345--351.

(1980. 9. 10. 接受)