KOR. J. ENVIRON. TOXICOL.
Vol. 12, No. 3~4, 67~73 (1997)

[報 文]

한국산 김중의 미량금속 함량 조사연구

윤 혜 경 · 노 영 수*

경원전문대학 가정과, *경희대학교 약학대학

A Study of the Trace Elements in Sea-weed (Dried Laver)

Hae-Kyung Yoon and Young-Soo Noh*

Department of Home Economics, Kyung-won Junior College
**Pharmacy School of Kyung-hee Univercity*

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the contents of heavy metals such as iron, copper, lead, cadmium, magnesium, platium in connection with water pollution in sea weed (dried laver) collected from the west, south, south- west, and east coasts of Korea.

The results of the study are as follows; Iron was shown the highest value (1,280 ppm) in the wild laver from the south coast. Copper was detected in larger qauntities (0.169 ppm) in green laver than in any other kinds of laver observed in this study. Lead was detected in larger quantities (0.195ppm) in the usual laver and green laver from the south-west coast as compared with the other coasts. Although cadmium and platium was also detected from every kind of laver, the concentrations were not over the allowance of the residual.

Key words : sea-weed, laver, heavy metal, trace element, pollution

서 론

김은 홍조류 보리털과에 속하는 해초로 우리나라에서는 동 · 서 · 남해안과 제주도에 널리 분포한다.

우리나라에서 김의 양식은 한국수산 양식업계에서 가장 오래된 것 중의 하나로서 조선 중기 때부터 전남 완도에서 양식을 시작한 것이 재배의 시초이며, 완도와 강진만이 그 생산의 중심지가 되어있다.[1]

말린 김의 주 원료가 되는 것은 참김(Porphyra tenata)과 방사무늬김(Porphyra yezoensis), 또 外海에 면한 바위위에서 번식하는 돌김이 있다.

김의 양식 조건은 파도가 잔잔한 내만(內灣)으로 조류의 소통이 잘 되고 하천수의 영향이 어느 정도 있는 곳이 좋다고 한다.[2]

그러므로 하천수의 오염의 영향을 어느 정도 받을 수 밖에 없다고 생각된다.

산업의 발달과 개발로 인하여 환경오염에 기인한 각종 중독증후군이 나타나고 있다. 즉 유출되는 공장폐수 및 도시하수로부터 여러 가지 유해물들이 하천수를 오염시키고 있으며, 이것이 해안으로 까지 흘러 들어가 해수 및 수산물을 오염시키고 있다는 것은 잘 알려진 사실이다.

결국 생물먹이연쇄에 의하여 우리 인간에게 간접

적으로 위해를 끼치고 있으며, 그 대표적인 것이 중금속에 의한 집단중독 사고로서 1960년대 일본에서 발생한 수은에의한 Minamata병, 카드뮴에 의한 Itai Itai병과, 또 1970년대에 이라크에서 발생된 알킬수은중독등이 대표적인 예이다.[3),4)] 이와 같이 수질이 중금속오염에 의해서 생기는 피해는 매우 심각한 사회문제를 일으킬 수 있다.

그리하여 공해물질에 의한 중독문제가 심각해지면서 이러한 오염의 조사와 방지대책에 대하여 범세계적으로 힘쓰고 있는 한편 공해물질들이 생태계에 미치는 영향을 다각적으로 연구하고 있으며,[5),6)] 또 각국에서 식품오염의 실태와 오염의 출처를 밝히고 이들 오염물질을 배제, 조절하는 동시에 오염된 식품이 소비자에게 도달하지 않도록 하기 위하여 허용기준을 설정하고 있다.

본 연구에서는 우리의 식생활과 밀접한 관계가 있는 김에 대한 중금속의 영향을 간과할 수 없는 문제라고 생각되어 여러지역에서 생산되는 김에 들어있는 미량중금속의 함량을 측정하여 비교하였으며, 지역에 따라 유해중금속에 노출된 정도를 비교파악하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

서해안(당진, 웅진), 남해안(완도, 고흥, 부산), 서남해안(서천, 신안, 부안), 동해안(속초) 일대에서 생산되는 김을 1995년 11월~1996년 1월 사이에 종류별로 3회에 걸쳐 수협 및 건어물시장 등에서 구입하여 60°C에서 건조하여 시료로 사용하였다.

2. 기구 및 시약

Atomic absorption spectrophotometer (Hitachi, Ltd.)

표준용액은 원자흡광분석용을 사용하였으며, 증류수는 재증류수로서 탈 이온수를 사용하였고, MIBK, HNO_3, 금속표준용액 등 시약은 분석용 특급시약을 사용하였다.

3. 실험방법

1) 시험용액의 조제

시료 5g을 정밀하게 달아 kjieldahl flask에 넣고 증류수 200 ml, 질산 30 ml를 가하여 서서히 가열해서 격렬하게 반응후에 방치하여 식힌후 황산 10 ml를 가하여 다시 서서히 가열하여 내용물이 암갈색이 되기 시작하면 질산 5 ml를 추가하여 미황색~무색이 될 때까지 가열분해분해하여 식힌 후 증류수 30 ml, 포화수산암모늄 용액 20 ml를 가하여 백색연기가 발생할 때까지 가열하고 식힌다음 증류수를 가해 전량 250 ml로 하여 시험용액으로 하였다. 공시험용액에 대해서도 같은 조작을 한다.[7)]

2) Fe · Ca · Mg · Cd · Cu · Pb · Pt 시험

시험용액 및 공시험용액을 각각 50 ml를 취하여 25% Ammonium citrate 수용액 10 ml와 bromthymolblue 3~4방울 가하여 액의 색이 황색에서 연한 녹색이 될 때까지 암모니아수(1 : 1)로 적정하고 40% Ammonium sulfate 수용액 10 ml와 10% DDTC 5 ml를 가하여 5분간 진탕하여 방치 후 MIBK층을 분취하여 원자흡광도를 측정한다.[8),9)]

결과 및 고찰

원자흡광법에 따라 김에 함유되어 있는 중금속의 함량을 측정하였다.[10)] 산화제로 황산과 질산을 이용한 습식법으로 유기물질을 파괴시켜 DDTC (diethyl dithio carbamate)로 중금속과 착체를 형성시켜 MIBK (methylisobutyl ketone)용매로 추출하여 방해물질을 제거하고 감도를 높였다.

각 시료중의 중금속함유량은 Table 1~7과 같았다.

1. 철

철은 헤모글로빈, 미오글로빈, 시토크롬, 카탈라아제, 과산화효소 등의 구성성분으로서 필수원소의 하나이며, 철의 주요기능은 산소를 운반하고 산소를 이용하는 것이다.

즉 헤모글로빈은 산소를 운반하는데 도움을 주며, 철을 함유한 효소는 산소를 이용하는데 도운다.

성인의 평균 체내에는 3.5~4.5g이 함유되어 있다. 철은 대부분의 다른 미네랄과는 대조적으로 배설에 의하기 보다는 흡수에 의해서 통제받는다.[1),11)] 정상적으로 식품중의 철의 6~10%가 흡수되지만 철결핍증인 사람은 철의 요구량도 높아지므로 15% 이상 흡수될 수 있다. 철은 ascorbic acid (Vt.C)가

존재시에 더 잘 흡수된다.[11]

음식으로 인한 철의 독성은 매우 낮은데 건강한 사람이 매일 25~75 mg 정도 섭취하는 것은 거의 해로운 영향을 주지 않지만 유전적 문제를 가지고 있는 사람에게는 독성으로 나타날 수 있다. 그리하여 매년 철의 독성으로 사망하는 예도 있다.[12]

2살된 어린이의 ferrous sulfate로서 치사량은 약 2g이며, 성인의 경우는 체중 kg당 200~250 mg이다.[1]

철의 결핍증은 비교적 자주 일어나지만 결핍증과 독성의 증세는 비슷하게 나타난다. 김중의 철의 함량은 전체평균 0.274 μg/g이었으며 특히 남해안산(완도 등) 돌김에서 1.208 ppm으로 가장 많았으며(Table 1), 남해안산 평김에도 비교적 많은 량의 철분을 함유하고 있는 것으로 나타났다(Fig. 1). 파래김에는 다른 종류의 김에 비하여 비교적 철분이 적게 검출되었다(Fig. 2).

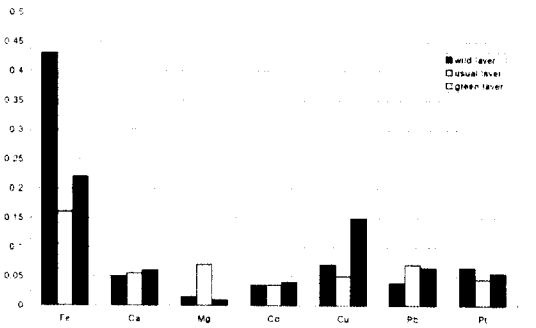

Fig. 1. The mean value of heavy metals obserbed in various lavers.

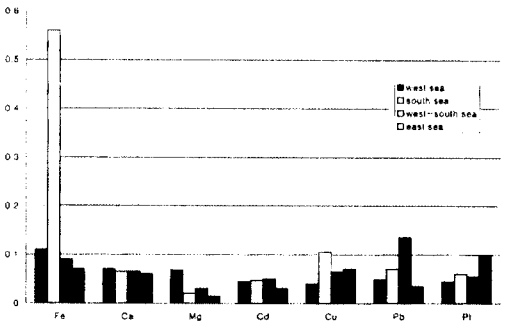

Fig. 2. The mean value of heavy metal in various lavers by regional groups.

2. 칼슘

칼슘은 인체내에서 뼈와 치아를 구성하는 주요성분으로서 대부분이 뼈, 치아에 함유되어 있으며, 골격조직 이외에 혈액, 근육, 기타 조직에도 소량(단지 10g 정도) 함유되어 있다. 건강한 사람의 혈액내에서 홀르몬에 의하여 이 칼슘량이 조절되어 세포내에서 조절인자 또는 second messenger역활을 하여 , 혈액응고작용의 촉진, 심근수축력 증강, 신경 및 근육에서 적당한 흥분유지, 혈액의 산, 알카리 평형 조절 등을 하도록하는 인체에 필수적인 원소이다. 정상인의 혈장 Ca농도는 9~11 mg/100 ml이다.

칼슘은 phytic acid, oxalic acid, 또 인 등과 결합하여 철의 흡수를 돕지만, 과잉의 칼슘은 철의 흡수를 감소시킨다.[13]

Table 1. Cocentration of iron in various lavers (sea-weeds,) ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-South sea	South sea	East sea
Wild laver	0.189±0.143	0.026±0.001	1.208±0.1463	0.068±0.0310
Usual laver	0.100±0.0645	0.143±0.0123	0.426±0.4846	-
Green laver	0.032±0.0070	0.078±0.0230	0.060±0.037	-

The values in the table are means±S.D.

Table 2. Concentration of calcium in varies lavers ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-south sea	South sea	East sea
Wild laver	0.064±0.000	0.073±0,0161	0.054±0.0160	0.061±0.0092
Usual laver	0.071±0.0123	0.060±0.0150	0.065±0.004	-
Green laver	0.067±0.0141	0.060±0.0155	0.069±0.005	-

또 식이섬유소, phytic acid, oxalic acid, 인 등은 칼슘과 결합하여 칼슘의 흡수를 저해하지만 비타민 D, 유당, 포도당 중합체, 일부 아미노산 등은 칼슘의 흡수율을 증가시키는 것으로 알려져 있다.[14),15)]

칼슘의 함량은 모든 지역의 김에서 대체로 비슷한 량이 함유하고 있는 것으로 나타나고 있다(Table 2). 이는 지역이나 김의 종류에 관계없이 거의 동일한 량의 칼슘을 함유하고 있는 것으로 볼 수 있다.

3. 마그네슘

마그네슘은 뼈와 근육 및 세포내액의 양이온의 주성분으로서 인과 칼슘과 함께 인체의 기능을 유지시켜주는 필수 미네랄이다. 마그네슘은 많은 효소계, 특히 당질의 대사를 활발하게하여 에너지원, 심장의 긴장완화를 위해 없어서는 안된다. 또 동맥을 신축하여 혈압을 내리게하며, 신장결석의 형성을 억제하고 동맥에 칼슘이 정착하는 것을 막아준다.

혈청 마그네슘 농도는 1.7 mg/100 ml이고 이중 80%는 마그네슘 이온으로, 나머지 20%는 단백질과 결합되어 있다.[1)]

김 중의 마그네슘의 함량은 서해안(당진 등)에서 생산되는 일반평김에 0.168 ppm으로서 많이 함유되어 있는 것을 제외하고, 기타지역에서 생산되는 돌김, 파래김, 일반평김에서는 그 함량이 매우 적은 량으로 거의 비슷한 값(0.008~0.013 ppm)을 나타내었다.

4. 구리

구리는 효소인 cytochrome oxidase, tyrosinase, ferroxidase, ascorbate oxidase에 함유되어 있으면서 철의 대사에 관여하여 철의 흡수와 저장을 촉진시키며, 헤모글로빈의 합성에도 필요하며, 정상적 면역기능의 활동에 없어서는 안되는 원소이다.

구리의 주기능은 적혈구를 형성하는 역할보다 심혈관계를 보전하는데 더 중요한 역할을 한다.

보통 정상인의 혈청중 구리의 농도는 114 μg/100 ml이며, 체내에 존재하는 구리의 1/3은 간과 뇌에, 1/3은 근육조직에, 나머지는 기타조직에 저장분포되어 있다.[1)]

식이성 구리의 결핍증은 잘 일어나지 않으나, 구리의 결핍시에는 뼈의 demineralization을 일으킨다.[5)]

그러나 구리는 과하면 독성작용을 나타내기도 한다.

각 지역에서 생산되는 김중의 구리의 함량은 평균 0.085 μg/g이었으며, 남해안산(완도 등) 파래김에서 0.259 μg/g으로서 최고치를 나타냈으며, 서해안산(당진 등) 일반평김이 최저치(0.027 μg/g)를 나타냈다.

구리의 함량은 김의 종류별로 보면 돌김에 비교적 적게 함유(Table 4)되어 있는 것으로 나타났으며, 파래김에서 비교적 많은 량(Table 4)이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

사람에게 구리의 오염은 주로 음식물용 용기, 기구 등의 녹청(염기성탄산구리)에 의한 경우가 많으나, 수질의 오염은 주로 주변환경으로부터 유래되는 폐수때문이며, 이로 인하여 식품이 오염될 수 있다.

4. 카드뮴

카드뮴은 1817년에 발견되어 오늘날 전기도금,

Table 3. Concentration of magnesium in various lavers ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-south sea	South sea	East sea
Wild laver	0.013±0.0090	0.009±0.0041	0.008±0.0032	0.013±0.0020
Usual laver	0.168±0.0755	0.019±0.0050	0.017±0.005	-
Green laver	0.009±0.0021	0.013±0.0062	0.011±0.001	-

Table 4. Concentration of copper in various lavers ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-south sea	South sea	East sea
Wild laver	0.037±0.0152	0.065±0.0039	0.064±0.0197	0.070±0.0073
Usual laver	0.039±0.0065	0.094±0.0262	0.091±0.0101	-
Green laver	0.100±0.0237	0.067±0.0530	0.169±0.0903	-

페인트, 플라스틱 발색제, 건전지제조 등 여러곳에 많이 이용되며, 독성 또한 매우 심한 금속중의 하나가 되었다. 또 "아따이이따이" 병으로도 유명해지기 시작했는데, 이것은 금속제련소에서 배출된 폐수에 의하여 강물이 오염되고 이것이 전답의 토양에 축적되어 이곳에서 생산된 농작물들, 어류들을 장기간 섭식한 인근지역 주민들에게 심한 신장장애와 골격계의 통증, 관절염 등으로 고통을 받게한 것으로 알려지기 시작하였다.[13]

카드뮴은 0.001 ppm 이상이 일단 체내에 들어오면 Cd의 약 50~70%는 주로 간이나 신장에서 50년 이상 배출되지않고 축적되어 있으면서 칼슘이나 인을 체외로 대량 배출시키므로 골연화증, 적혈구 감소, 만성신기능 부전증 등과 같은 장애를 일으키기도 한다.[6][14]

김에서 검출된 카드뮴의 함량은 서남해안산 돌김에서 0.068 ppm으로 최고치를 나타냈으며 남해안산 돌김이 0.007 μg/g으로 최저치를 나타냈다(Table 5). 카드뮴은 공장폐수에 의한 오염이 가장 염려되고 있으며 인체에 유해한 중금속의 일종으로 식품중 카드뮴의 존재는 항상 유념해야 하겠다.

6. 납

납에 의한 환경오염은 자동차의 배기가스, 또는 산업폐수에 의한 것이며, 사람에게는 오염된 어패류 등 음식물을 통해서 2차적으로 올 수 있다.

혈액 중 납의 함량이 60 μg/100 ml 이상이면 적혈구와 결합능력이 강화되어 조혈기능을 방해하며, 적혈구의 수명을 단축시키고, 혈색소의 형성을 감소시키므로 조혈기능을 방해한다. 또 비타민 D의 대사작용을 방해하기도 한다. 다른 장기에 비해 뇌에는 적은량으로도 신경계에 큰 독작용을 나타낸다.[1),5),15)]

납은 신장계통에도 영향을 미쳐 단백뇨와 혈뇨 등을 나타내고 신장기능을 저하시킨다.

김에서 검출된 납의 함량은 서남해안산(신안 등) 평김에 0.195 ppm으로서 가장 많이 검출되었으며, 동해안산 돌김이 최저치를 나타내고 있다(Table 6).

주로 서남해안산 김이 비교적 많은량의 납을 함유하고 있는 것으로 나타나고 있다.

식품 일반규격에 의하면 해산, 어패류의 중금속 잔류기준(납 2.0 mg/kg 이하)에 비하면 허용치에 미치지 못하고 있다고 할 수 있으나 축적성이 있다는 것을 생각할 때 해수의 오염을 항상 주의해야 할 것으로 생각된다.

7. 백금

백금은 매우 무거운 원소로서 염소이온, 또는 암

Table 5. Concentration of cadmium in various lavers ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-south sea	South sea	East sea
Wild laver	0.024±0.0191	0.068±0.037	0.007±0.0061	0.020±0.006
Usual laver	0.036±0.0115	0.034±0.0101	0.046±0.0151	-
Green laver	0.041±0.0036	0.030±0.0103	0.040±0.0130	-

Table 6. Concentration of lead in various lavers ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-south sea	South sea	East sea
Wild laver	0.026±0.0174	0.040±0.0033	0.034±0.0072	0.027±0.0051
Usual laver	0.040±0.0135	0.195±0.0415	0.075±0.0341	-
Green laver	0.035±0.0060	0.154±0.0820	0.083±0.0141	-

Table 7. Concentration of platinum in various lavers ppm (Mean±S.D.)

	West sea	West-south sea	South sea	East sea
Wild laver	0.010±0.0109	0.053±0.0053	0.037±0.0150	0.101±0.0100
Usual laver	0.018±0.0081	0.057±0.0131	0.047±0.0225	-
Green laver	0.040±0.0199	0.052±0.0189	0.061±0.0311	-

모니아 등과 배위결합을 한 착화합물은 세포분열을 억제하는 작용이 있어 고환암이나 난소암 등의 항암제 제조에 이용된다.[16]

그러나 이것이 체내에 축적되면 소화기, 골수, 신장, 청각기 등에서 독작용을 나타낸다.[17]

백금은 동해안산(속초) 돌김에서 0.101 ppm으로 가장 많이 검출되었으며, 서해안산(당진 등) 파래김에서 0.010ppm으로 최저치를 나타냈다(Table 7).

결 론

본 연구는 한국의 고유식품의 하나인 김 중에 함유되어 있는 필수 중금속 및 미량중금속의 량을 측정하여 이들 금속의 역할에 대해서 고찰하였으며, 또 각 지역별로 어느 정도의 차이가 있는지, 유해중금속에 오염이 되어있는지를 살펴보고자 하였다. 서해안(당진, 웅진), 남해안(완도, 부산, 신안), 동해안(속초)일대의 3종류의 김에 대한 중금속함량 분포는 다음과 같다.

Fig. 1에서는 김의 종류별로 평균값을 비교하였다. 모든 종류의 김에 철이 주로 많이 함유되어 있으며, 파래김에 구리가 많이 함유되어 있는 것으로 나타나고 있다. 김의 종류별로 보면 돌김에는 철분이 많이 함유되어 있으며, 일반평김에 마그네슘의 량이 비교적 많고, 파래김에 구리의 량이 비교적 많으며, 기타 중금속 함량에 있어서는 커다란 특징은 없이 비슷한 값을 나타내었다.

Fig. 2에서는 지역별로 생산된 김에 대해서 평균값을 비교하여 그림으로 나타낸 것이다. 남해안산 김은 철의 함량이 타지역에 비하여 크게 높으며, 구리의 함량도 타지역보다 높게 나타났다.

서남해안산 김은 철의 함량이 매우 적었으며, 납의 함량이 가장 많이 검출되었다. 서남해안 김에서 많이 검출된 납은 유해중금속으로서 이것은 식품일반의 허용기준(2 mg/kg)에는 못미치는 량이었으나 계속적으로 해수오염에 주의를 기울여야 될 것이다. 한편 카드뮴은 모든 지역에서 검출되고 있으나 서남해안 김에서는 타지역에 비하여 가장 적은 값을 나타내고 있다.

서해안산 김은 마그네슘이 타지역에 비하여 다소 높게 나타난것 외에는 뚜렷한 특징은 없지만 구리와 납의 함량이 타지역에 비하여 적게 검출되고 있었다.

그러나 본 실험을 통하여 본 중금속의 함량은 식품일반의 잔류허용기준치를 넘지는 않고 있어서 아직은 "청정해역"이라는 말을 할 수 있으나 계속적인 환경보존이 필요하며, 주변환경의 폐수 처리, 폐수 방류에 대한 처벌기준을 강화한다는 환경부의 발표('97. 6월)는 지금이라도 적합한 조치라 할 수 있다.

REFERENCES

1. Passwater, R.A. Cranton, E.M. Trace elements, Hair analysis and Nutrition, Keats publishing inc. U.S.A., pp.147-160 (1983).
2. 문범수, 이갑상, 식품재료학, 수학사, pp.142 (1988).
3. 윤혜경, 식품위생학, 효일문화사, pp.139-154 (1996).
4. Cook, J. *Food nutrition news* **3**, 49 (1978), in Passwater R.A., Cranton E.M. *trace elements*, Keats publish., U.S.A., pp.29-63 (1983).
5. Takao Watanabe, Toshiko Hirayama, et al., Toxicological evaluation of argenic in edible Seaweed HIZIKIA Species. *Toxicology*. **14**, 1-22 (1979).
6. Ashworth, M.J. Farthing, R.H., The Analysis of Cadmium in Marine Samples, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **10**, 35-38 (1981).
7. 식품공전, 한국식품공업협회, p.695 (1995).
8. 윤혜경, 천일염 및 죽염중 금속원소의 비교분석연구, 경원전문대 논문집 **16**, 499-511 (1994).
9. 조상문, 김호우, 남기진, 정종화, 김제동, 해조류중 미량금속에 관한 조사연구, 경남 보건연구원보 **2**, 57-75 (1992).
10. 박기채, 분석화학, 삼구당 pp.476-485(1992).
11. Linder M.C., Muno H.N., The Mechanism of iron absortion and its regulation, *Fed. Proc.* **36**, 2017-2023 (1977).
12. Aldrich, R.A., In, Iron in clinical Medicine, Trace elements, Hair analysis, 147-160 (1983).
13. Allen L.H., Calcium bioavailability and absorption; a review, *Am. J. Clin. Nutr.* **35**, 783-808 (1982).
14. Nordberg G.F., Goyer R.A., Clarkson T.W., Impact of Acid precitipation on Toxicity of Metals, *Envir. Health* **13**, 169-180 (1985).
15. Wood R.J. Gerhart A. Rosenberg I.H., Effects of glucose and glucose polymers on calcium absortion in healthy subjects, *Am. J.*

Clin. Nutr. **46**, 699-701 (1987).
16. a) Rosenberg B., Van Camp L., Grimley E.B. and Thomson A.J., The inhibition of growth or cell division in Escherichia coli by different ionic species of platinum (IV) complexes *J. Biol. chem.* **242**, 1347 (1967).
b) Rosenberg B., Van Camp L., Krosko J.E. and Mansour V.H., platinum compounds; anew class of potent antitumor agent, *Nature* **223**, 385 (1969).
17. Brown S.S., Clinical chemistry and chemical toxicology of metals, Elsevier (1977).