

해조류의 중금속 축적에 관한 연구

김신영 · M. Sidharthan¹ · 유용훈¹ · 임치영¹ ·
진형주² · 유종수³ · 신현웅^{1*}

(강남제일병원 의학연구소, ¹순천향대학교 해양생명공학과 · ²하와이주립대학교 동물학과 ·
³한국해양대학교 해양과학기술연구소)

Accumulation of Heavy Metals in Korean Marine Seaweeds

Shin Young Kim, M. Sidharthan¹, Yong Hoon Yoo¹, Chi Young Lim¹,
Jin Hyung Joo², Jong Su Yoo³ and Hyun Woung Shin^{1*}

Medical Research Center, Kangnamjeil Hospital, Seoul 135-081, Korea

¹Department of Marine Biotechnology, Soonchunhyang University, Asan 336-900, Korea

²Department of Animals Science, University of Hawaii, Honolulu, USA and

³Research Institute of marine Science and Technology, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

This paper reports that the heavy metal accumulation in marine seaweeds. Algal samples collected from Korean coast were analyzed to determine the concentrations of Cu, Cd, Cr, Zn and Pb. In general, heavy metals were found to be concentrated in many kinds of Korean seaweeds. The concentration levels of accumulated heavy metals in the marine seaweeds was in the following order: Zn > Cu > Cr > Pb > Cd. The concentrations of the heavy metals in the seawater were the highest in Iyajin harbor. *Sargassum horneri*, a brown alga accumulated high concentrations of Cu (80.66 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) and Cr (31.54 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw). The high concentrations of heavy metals were accumulated in the brown algae.

Key Words: accumulation, East Cost, heavy metal, seaweeds

서 론

연안역의 생태환경은 하천과 인간의 생활 환경 속에서 발생하는 폐기물 방류 등에 직접적인 영향을 받아 중금속 오염에 매우 민감한 지역이다. 금속성분은 생물학적 구조의 안정제, 조절대사의 성분 그리고 대부분의 효소활성제 또는 산화환원반응 체계의 구성요소이다. 중금속 중에 철, 망간, 구리, 아연과 몰리브덴 등은 극미량일 경우 미량요소로서 해조류의 생장에 긍정적인 영향을 준다. 중금속 중에 구리는 적은 양일 경우 조류의 필수요소로 작용하며, 특히 plastocyanin에는 매우 중요한 성분으로 작용하는 것으로 알려져 있다 (Huntsman and Sunda 1980). 특히 일부 중금속은 결핍되

었을 때 생물학적 기능을 제한하는 것으로 알려져 있으며, 농도가 높은 경우 해조류에 심각한 피해를 끼친다는 것은 널리 알려져 있다(Dring 1996). 자연상태에서는 높은 농도의 구리가 조류의 대사작용에 독성영향을 끼칠 수 있다는 연구 결과가 많이 보고되었다(Brinkhuis and Chung 1986; Lee et al. 1989; Kim and Han 1999). 일반적으로 중금속의 독성 영향은 세포크기와 형태에 변화를 가져오는데 *Dunaliella tertiolecta*의 경우 세포생장과 세포분화 억제(Davies 1976), 세포질의 색과 양의 변화와 엽록체 모양의 파괴(Thomas et al. 1980), 식물플랑크톤의 경우 형태적인 축소(Sunda and Guillard 1976), 그리고 비정상적인 성장과 엽록체 구조의 변화 등이 보고된바 있다(Brinkhuis and Chung 1986). 중금속의 독성은 수계에서 유기체들이 서로 다른 반응을 일으키므로 군집구조의 변화나 천이 등의 원인이 되기도 한다 (Thomas and Siebert 1977).

*Corresponding author (hwshin@sch.ac.kr)

해조류는 연안지역에서 가장 중요한 1차 생산자로서 증균 속에 노출되면 어류나 무척추동물들에 의해 직접 섭취되는 먹이경로로 전달되거나, 또는 유기퇴적물의 형태로 잔류하면서 생태계에 심각한 영향을 끼치게 된다(Chung and Lee 1989). Kim and Han(1999)은 *Ulva pertusa*의 경우 그 생육 장소가 육상오염물질이 직접적으로 유입되는 조건대에서 높은 농도의 증균속에 노출되기 쉬우며, 이 때 성장과정은 물론 생존에 결정적인 피해를 받을 수 있다고 지적하였다. 해조류의 경우 증균속에 노출되는 시간이 길수록, 높은 농도의 증균속에 접하게 될수록 생장이 점차 감소되며, 특히 갈조류인 *Laminaria saccharina*는 환경기준(20 ppb)보다 2-3배 높은 농도인 50 ppb의 Cu^{2+} 에 노출시켰을 때 성장률이 둔화되고 엽록소 함유량도 눈에 띄게 감소하는 것으로 나타났다(Chung and Brinkhuis 1986). 어떤 농도에서는 생물학적으로 성장률을 증가시키기도 하며, 일정 농도까지는 적응력을 가지기도 하지만(Huntsman and Sunda 1980) 일정농도 이상으로 농도가 증가할 때에는 해조류에 심각한 피해를 일으킬 수 있다고 알려져 있다(Brinkhuis and Chung 1986; Lee et al. 1989; Kim and Han 1999). 구리, 아연, 카드뮴, 수은과 같은 독성 중금속들은 고등식물뿐만 아니라 남조류(Kowalewska and Hoffmann 1989), 단세포 녹조류(Gross et al. 1970)와 지의류(Puckett 1976)의 광합성, 엽록소 함량, 생식력, 생존력을 저해한다고 알려져 있다. Chung and Kim(1992)은 증균속(카드뮴, 구리, 수은 아연)에 의한 *Ulva pertusa*의 손상현상을 보고한 바 있으며, 그 중 수은과 구리는 매우 강한 독성을 나타낸다고 보고하였다. 특히, 구리의 경우 0.5 ppm 이상에서 *U. pertusa*의 성장율을 급격히 감소시켰는데, *L. saccharina*의 어린 포자체도 구리 50 ppb 이상에서 9일 동안 배양했을 때 엽체 면적이 감소하였고, 100 ppb 이상의 농도에서는 5일 후에는 엽체가 심하게 손상되었다고 보고하였다(Chung and Brinkhuis 1986). *Callithamnion hookery*는 구리 0.01 ppm에서 생장이 감소하였으며, 0.5 ppm에서는 생장이 완전히 멈췄다(Edwards 1972). 반면 *L. fluviatilis*는 아연과 카드뮴의 농도가 높은 물에서 성장할 수 있다고 보고된 바 있다(Carpenter 1924; Jones 1958). 수동적이든 혹은 능동적이든 조류의 증균속 흡수는 조류에게 다양한 영향을 준다. 또한 해조류는 해수로부터 증균속을 흡수하여 체내에 축적하는 것으로 알려져 있는데(Chung and Lee 1989), 이는 생물학적 농축현상을 통하여 연안 생태계의 파괴는 물론 궁극적으로 이를 섭취하는 사람들에게까지 심각한 영향을 미칠 수 있는 가능성을 배제할 수 없다.

식물의 화학적 분석은 담수의 증균속 오염도를 파악하는데 부분적으로 사용되고, 그 자료는 식물 조직 안에 각종 금속 오염과 주변 수계의 증균속 오염의 상호관계를 체계화하

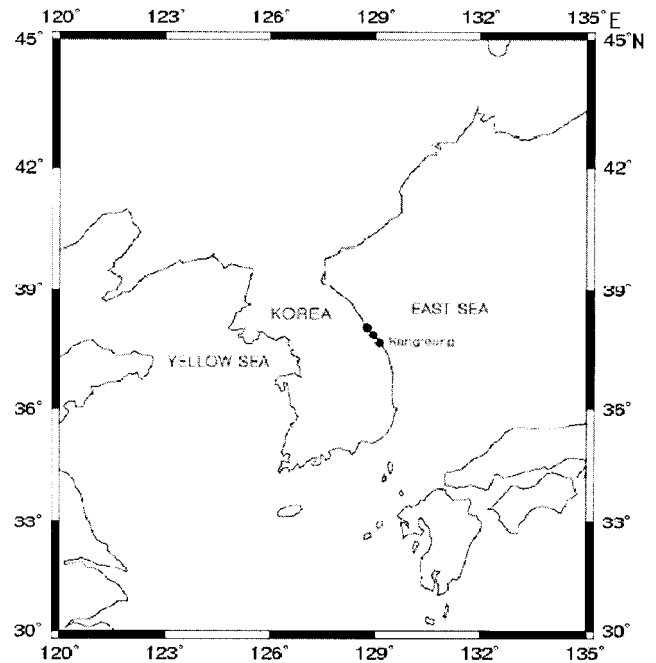


Fig. 1. Location of sampling sites in the East Coast of Korea.

는데 필요할 것이다. 이와같은 대부분의 연구들은 선대류 식물과 현화 식물에 초점을 맞추고 있으나, Keeney et al. (1976)는 *Cladophora glomerata*의 증균속 농도로 주변수계의 증균속 오염도를 예측할 수 있다고 보고하였으며, Whitton (1980)는 같은 시간과 장소에서 채취한 물과 *Cladophora*의 아연과 납의 농도가 선형관계를 이루고 있음을 밝힌 바 있다. Trollope and Evans(1976)는 폐기물이 용해되어 있는 Swan Sea Valley, Wales의 해조류에 대한 철, 카드뮴, 구리, 아연 그리고 납의 농도를 측정하였다. 그 결과, 아연 농도는 해조류와 해수에서 선형상호관계를 보였고, 그 외 증균속에 대한 관계는 확연하게 나타나지 않았다.

본 연구에서는 동해연안에 광범위하게 분포하는 해조류를 대상으로 해조류의 증균속 축적을 조사함으로써 해조류의 증균속 축적농도와 흡수율을 규명하고자 하였다.

재료와 방법

재료의 채집

동해연안에 서식하는 해조류를 고성 (아야진항), 남해리 (남해리 해수욕장) 그리고 강릉 (경포해수욕장)에서 채집하여 재료로 사용하였다(Fig. 1). 해수채취와 해조류 채집에 사용된 용기인 1 l 테프론 채집병과 지퍼백은 10% 아세트산과 10% 질산으로 1차 세척 후, 3차 증류수로 최종 세척하였으며 아이스박스에 보관하여 사용하였고 채집한 시료들은 이 용기에 담아 실험실로 이동하였다.

Table 1. Mean heavy metal concentrations of seawater in the East Coast of Korea

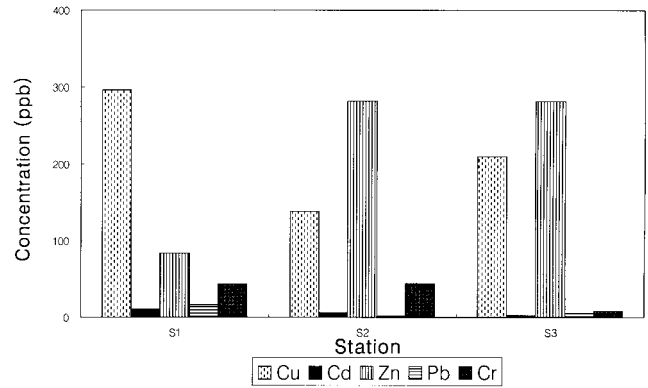
Station	Heavy metal concentration (ppb)				
	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr
S1	296	11	83	16	43
S2	138	6	282	2	44
S3	210	3	282	5	8

해수의 중금속 추출

해조류를 채집했던 위치의 표층해수를 세척된 1 l 폴리에틸렌(HDPE) 채집병에 표층해수를 채취한 후 65% 질산(Suprapur grade, Merck) 1 ml 을 첨가하여 보정한 다음 공경 0.4 μm , 직경 47 mm의 여과지로 여과한 후 4°C에서 냉장 보관하여 해수시료로 사용하였다. 500 ml 테프론 분액깔대기에 해수시료 500 ml를 첨가한 후 유기착화제(APDC/DDDC) 혼합용액 5 ml을 넣고 2-3분간 흔든 다음 여기에 클로로포름 20 ml를 넣고 교반기를 이용하여 약 2-3분간 흔들어 주었다. 분액 깔대기를 15분간 시료용액과 클로로포름 층이 완전히 분리되도록 장치한 후 하부의 클로로포름만을 테프론 비이커에 받았다. 이 비이커를 65°C 열판에서 가열시켜 클로로포름을 완전히 증발시킨 후, 65% 질산 5 ml 을 첨가하여 다시 증발시켰다. 시료가 젤 상태가 되었을 때 0.2 N 질산 40 ml을 첨가하고 마개를 닫은 후 24시간 동안 추출시켰다. 이를 25 μm 여과지로 여과하여 60 ml 유리병에 보관하였다.

해조류의 중금속 추출

채집한 시료의 부착생물과 이물질 제거를 위해 증류수로 세척한 후 -20°C에서 보관하였다. 냉동보관 된 해조류를 초음파 세척기(Bransonic; USA)에서 증류수로 세척하고, 표면 수분을 제거한 다음 56°C 건조기에서 완전히 건조시켜 분말상태로 분쇄하였다. 항량(1시간 더 건조하거나, 가열할 때 전후 무게 차가 g당 0.3 mg 이하)된 테프론 비이커에 분말상태의 시료를 0.5 g 넣고, 65% 질산 10 ml을 첨가한 후 상온에서 20분간 반응시켰다. 반응정도를 육안으로 확인한 다음 마개를 닫고 6시간 동안 65°C 열판에서 시료가 완전히 용해될 때까지 가열하였다. 시료가 완전히 용해되면 마개를 열고 증발시켰다. 시료가 젤 상태가 될 때까지 증발시킨 다음 다시 65% 질산 5-10 ml을 넣고 증발시켰다. 시료가 젤 상태로 증발이 끝나면 2% 질산을 50 ml를 첨가하고 마개를 닫은 후 24시간 동안 추출하여 25 μm 여과지로 여과하여 60 ml 유리병에 최종 추출된 시료를 보관하여 사용하였다.

**Fig. 2.** Mean heavy metal contents of seawater collected from the East Coast of Korea. S1 is Iyajin Harbor, S2 is Nameari beach, S3 is Keyungpo beach.

중금속 분석

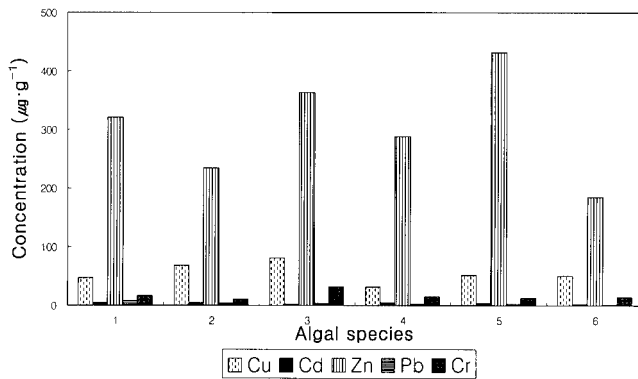
중금속 추출물은 원자흡광스펙트럼(Atomic Absorption Spectrophotometer 55, 880; Varian)을 사용하여 시료 내의 카드뮴, 아연, 구리, 납과 크롬을 분석하였으며, 광원으로서는 속빈음극등(Hollow Cathode Lamp, HCL)과 고광도 음극등(High Intensity HCL)을 사용하였으며, 원자화(Atomizer) 장치로는 불꽃원자화장치(Flame Type AAS)와 비불꽃원자화장치(Graphite Furnace AAS)를 사용하였다. 검출기로는 자외선과 가시광선의 파장 범위(185-850 nm)에서 예민한 광전물질로 만들어진 광전증배관(Photomultiplier Tube, PMT)을 사용하였다.

결 과

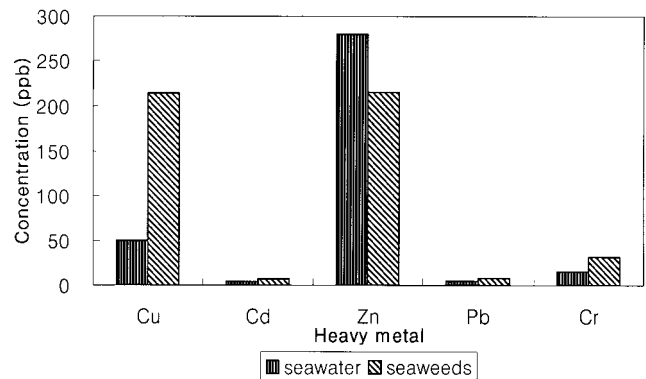
동해연안 해수에서 나타난 각 금속별 함량의 범위와 평균은 구리 138-296 ppb(평균: 215 ppb), 카드뮴 3-11 ppb(평균: 7 ppb), 아연 83-282 ppb(평균: 209 ppb), 크롬 8-44 ppb(평균: 32 ppb) 그리고 납 2-16 ppb(평균: 8 ppb)로 나타났다. 따라서 동해 연안 해수의 중금속 함량은 구리>아연>크롬>납>카드뮴 순으로 나타났으며, 시료간의 함량의 변화는 납이 88% (σ_x/x)로 가장 컸고, 크롬은 63%, 카드뮴 57%, 아연 53% 그리고 구리가 37%로 비교적 적게 나타났다(Table 1, Fig. 2). 해조류의 중금속 함량은 *Laminaria religiosa*의 경우 구리 46.60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 카드뮴 4.69 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 아연 321.25 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 크롬 16.25 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 납 8.70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw으로 분석되었고, *Hizikia fusiforme*는 구리 67.91 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 카드뮴 5.28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 아연 234.15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 크롬 10.79 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 납 3.60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw으로 나타났으며, *Sargassum horneri*는 구리 80.66 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 카드뮴 2.16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 아연 363.60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 크롬 31.54 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, 납 3.39 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw으로 나타났다. *Erythrocladia carnea*

Table 2. Mean heavy metal contents of some marine seaweeds of the East Coast of Korea.

Species	Heavy metal ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw)				
	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr
Brown algae					
<i>Laminaria religiosa</i>	46.60	4.69	321.25	8.70	16.25
<i>Hizikia fusiforme</i>	67.91	5.28	234.15	3.60	10.79
<i>Sargassum horneri</i>	80.66	2.16	363.60	3.39	31.54
Red algae					
<i>Erythrocladia carnea</i>	31.74	4.68	288.61	1.86	14.98
Green algae					
<i>Ulva pertusa</i>	51.70	3.15	432.10	1.90	13.41
<i>Enteromorpha compressa</i>	50.04	2.25	185.19	1.61	13.63

**Fig. 3.** Mean heavy metal contents of some marine seaweeds of the East Coast of Korea(1, *Laminaria religiosa*; 2, *Hizikia fusiforme*; 3, *Sargassum horneri*; 4, *Erythrocladia carnea*; 5, *Ulva pertusa*; 6, *Enteromorpha compressa*).

는 구리 $31.74 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 카드뮴 $4.68 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 아연 $288.61 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 크롬 $14.98 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 납 $1.86 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, *Ulva pertusa*는 구리 $51.70 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 카드뮴 $3.15 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 아연 $432.10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 크롬 $13.41 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 납 $1.90 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw으로 나타났으며, *Enteromorpha compressa*는 구리 $50.04 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 카드뮴 $2.25 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 아연 $185.19 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 크롬 $13.63 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw, 납 $1.61 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw으로 분석되었다. 이러한 결과를 종합해 보았을 때 6종의 해조류의 중금속 평균함량비율은 아연>구리>크롬>납>카드뮴 순으로 나타났다(Table 2, Fig. 3). 또한 아연은 *Ulva pertusa*에서 가장 높게 나타났으며, 구리는 *Sargassum horneri*, 카드뮴은 *Erythrocladia carnea*, 납은 *Laminaria religiosa*, 크롬은 *Sargassum fluitans*에서 가장 높게 분석되었다. 해조류 중 *Sargassum fluitans*이 높은 중금속 축적률을 보였다. 해수와 해조류의 평균 중금속 농도는 아연을 제외하고 해조류가 해수에 비해 높은 농도로 나타났다(Fig. 4).

**Fig. 4.** Mean heavy metal concentrations (Cu, Cd, Zn, Pb and Cr) in seawater (ppb) and algal samples ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dw).

고 찰

본 연구에서 해조류의 중금속 중 아연은 *Ulva pertusa*에서 가장 높게 나타났고, 구리는 *Sargassum horneri*, 카드뮴은 *Erythrocladia carnea*, 납은 *Laminaria religiosa*, 크롬은 *S. horneri*가 가장 높게 분석되었다. 특히 해조류 중 *S. horneri*에서 비교적 높은 중금속 축적을 보였다. 동해연안에 서식하는 해조류의 종류에 따라 중금속의 축적이 상이하게 나타나는 것은 해수에 포함되어있는 중금속의 함량, 서식 해역과 해조의 대사작용의 차이에서 나타나는 것으로 사료된다. 식물의 대사과정에서 중금속의 독성은 광범위하게 연구된 바 있다(Gross *et al.* 1970; Edwards 1972; Puckett 1976; Chung and Brinkhuis 1986; Chung and Lee 1989; Lee *et al.* 1989; Chung and Kim 1992; Küpper *et al.* 1996). Choi *et al.* (1998)은 강원과 경남, 경북 지역 해조류의 중금속 함량 분포 범위는 $0.008\text{--}8.406 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 $8.406 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 차이가 있었으며, 경북지역의 *L. japonica*가 가장 낮고, 경남지역

의 *U. lactuca*가 가장 높았다. 해조류별로는 *Porphyra tenera*는 0.361-1.112 mg·g⁻¹, *U. lactuca*는 0.141-8.414 mg·g⁻¹, *Undaria pinnatifida*는 0.072-3.11 mg·g⁻¹, *L. japonica*는 0.008-0.758 mg·g⁻¹으로 중금속의 함량 분포 범위가 가장 넓은 것은 *U. lactuca*(8.273 mg·g⁻¹), 좁은 것은 *P. tenera*(0.750 mg·g⁻¹)으로 나타났다. Hagerhall et al.(1973)는 납 축적 농도가 홍조류>갈조류>녹조류 순으로 나타났다고 보고하였으며 Suh et al.(1998)의 실험에서 *Hypnea charodies*는 중금속 흡착은 납이 193.4 mg·g⁻¹으로 Cu의 74.9 mg·g⁻¹보다 약 2.6배가 높게 나타났으며, 중금속 용액내의 수소이온 농도가 증가하면 평형작용에 의해 용액내의 중금속 이온의 흡착이 감소하였다. pH가 낮을수록 중금속의 흡착은 감소하였는데, 특히 낮은 pH의 변화에 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 혼합중금속용액에서의 선택성은 납>구리>크롬>카드늄 순으로 나타났다. 본 연구에서 나타난 결과와 비교해 보았을 때 납을 제외하고는 아연>구리>크롬>납>카드늄 순으로 나타난 축적과 유사함을 보였다. 이는 해조류의 선택성이 높은 중금속이 해조류 엽체내에 다량으로 축적 된 것으로 보인다. Topcuoğlu et al.(2001)의 연구에서 흑해연안 해조류의 중금속 실험에서는 카드늄의 농도가 1994-1997년 사이에 감소하였으며, 갈조류와 녹조류보다 홍조류가 더 높게 나타났으며, 홍조류의 납 농도 또한 갈조류와 녹조류에 비해 높았으며, 1994-1996년에 사이에 감소하였다. 1994년과 1996년에는 홍조류의 구리 농도가 높게 나타났으나, 1995년에는 녹조류에서 홍조류보다 높게 구리가 축적되어 있었다. 1986-1997년 사이에 *Cystoseria barbata*와 *Phyllophora nervosa*의 아연과 구리 축적농도에 변화가 없었다. 최대 아연 축적은 1996년 *P. nervosa*에서 관찰되었고, 최대 납 축적농도는 1994-1997년 *C. barbata*와 *P. nervosa*에서 나타났으며, 최소 축적농도는 1992년과 1995년에 나타났다. 이와 같은 보고에서 해조류의 중금속 축적은 지역, 계절별, 년도별, 중금속 종류와 해조류 종류에 따라 차이가 있음을 시사할 수 있다.

해조류 질산 추출물의 중금속 평균 축적은 아연>구리>크롬>납>카드늄 순으로 나타났으며, 아연은 *Ulva pertusa*에서 가장 높은 축적률을 나타냈고, 구리는 *Sargassum horneri*, 카드늄은 *Erythrocladia carnea*, 납은 *Laminaria religiosa*, 크롬은 *S. horneri*에서 가장 높게 분석되었으나, 해조류의 중금속 축적은 지역, 계절별, 년도별, 중금속 종류와 해조류 종류에 따라 차이가 있었다. 앞으로의 실험에서 지역, 계절과 해조류 종류에 차이를 구별하여 중금속 축적, 흡수와 흡착뿐만 아니라 해조류와 중금속의 상호관계와 영향 그리고 해조류가 중금속을 축적하는 기작에 대한 연구가 이미 보고되어진 연구들에서도 중금속의 독성이 해조류의 생존과 서식 등에 있어서 필수요소인지 유해요인인지에 관한 상반된 의견을 가지고 있으므로 해조류와 중금속의 상호관계에 대해 다각

적인 면에서 접근해 볼 필요가 있다고 사료된다. 또한 본 연구를 통하여 동해연안에 서식하는 큰 해조류를 대상으로 주요 중금속에 의한 해조류의 생체축적을 보고함으로써 앞으로 주요 중금속이 연안 생태계에 미치는 영향에 대한 연구의 기초자료로 이용될 것이며, 중금속의 함량에 따른 해조류의 산업적인 응용연구가 추가되어야 할 것이다.

참고문헌

- Brinkhuis B.H. and Chung I.K. 1986. The effects of copper on the fine structure of the kelp *Laminaria saccharina* (L.) Lamour. *Mar. Environ. Res.* **19**: 205-223.
- Carpenter K.E. 1924. A study of the forms of rivers polluted by lead mining in the Aberystwyth district. *Appl. Biol.* **11**: 1-23.
- Choi S.N., Lee S.U., Chung K.H. and Ko W.B. 1998. A Study of heavy metals contents of the seaweeds at various area in Korea. *Kor. J. Soc. Food Sci.* **14**: 25-32.
- Chung I.K. and Brinkhuis B.H. 1986. Copper effects in early stages of the Kelp, *Laminaria saccharina*. *Mar. Pollut. Bull.* **17**: 213-218.
- Chung I.K. and Lee J.A. 1989. The effects of heavy metals in seaweeds. *Kor. J. Phycol.* **4**: 221-238.
- Chung I.K. and Kim M.G. 1992. Effects of heavy metals on *Ulva pertusa* Kjellman. *Kor. J. Phycol.* **7**: 89-99.
- Davies A.G. 1976. An assessment of the basis of mercury tolerance in *Dunaliella tertiolecta*. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* **56**: 38-57.
- Dring M.J. 1996. *The Biology of Marine Plants*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Edwards P. 1972. Cultured red alga to pollution. *Mar. Pollut. Bull.* **3**: 184-188.
- Gross R.E., Pugno P. and Dugger W.M. 1970. Observations on the mechanism of copper damage in *Chlorella*. *Plant Physiol.* **46**: 183-185.
- Hagerhall B. 1973. Marine botanical-hydrographical trace element studies in the Oresund area. *Bot. Mar.* **16**: 53-64.
- Huntsman S.A. and Sunda W.G. 1980. The role of trace metals in regulating phytoplankton growth. In: Morris I.(ed.), *The physiological ecology of phytoplankton*. Blackwell Sci. Publ. Oxford. pp. 285-328.
- Jones J.R.E. 1958. A further study of the zinc-polluted River Ystwyth. *J. Anim. Ecol.* **27**: 1-14.
- Kim J.K. and Han T. 1999. Effects of inorganic nutrients and heavy metals on growth and pigmentation of the green alga, *Ulva pertusa* Kjellman. *Kor. J. Environ. Biol.* **17**: 427-438.
- Keeney W.L., Breck W.G., Van Loon G.W. and Page J.A. 1976. The determination of trace metals in *Cladophora glomerata*-*C. glomerata* as a potential biological monitor. *Water Res.* **10**: 981-984.
- Kowalewska G. and Hoffmann S.K. 1989. Identification of the copper porphyrin complex formed in cultures of blue-green alga *Anabaena variabilis*. *Acta. Physiol.* **11**: 39-50.
- Küpper H., Küpper F. and Spiller M. 1996. Environmental

- relevance of heavy metal substituted chlorophylls using the example of water plants. *J. Exp. Bot.* **47**: 259-266.
- Lee J.A., Sunwoo Y.I., Lee H.J., Park I.H. and Chung I.K. 1989. The effects of copper on the early stages of *Undaria pinnatifida* (Harv.) Suringar (Laminariales, Phaeophyta) under temperature-irradiance gradient. *Kor. J. Phycol.* **4**: 41-53.
- Puckett K.J. 1976. The effects of heavy metals on some aspects of lichen physiology. *Can. J. Bot.* **54**: 2695-2703.
- Suh K.H., Ahn K.H., Cho M.C., Kim B.J., Jin H.J. and Hong Y.K. 1998. Biosorption of Pb and Cu by marine algae. *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* **13**: 444-448.
- Sunda W. and Guillard R.R.L. 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.* **34**: 511-529.
- Thomas W.H. and Siebert D.L.R. 1977. Effects of copper on the dominance and the diversity of algae: Controlled ecosystem pollution experiment. *Bull. Mar. Sci.* **27**: 23-33.
- Thomas W.H., Hollibaugh J.J., Seibert D.L.R. and Wallace G.T. Jr. 1980. Toxicity of a mixture of ten metals to phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **2**: 213-220.
- Topcuoğlu S., Güven K.C., Kirbaşoğlu Ç., Güngör N., Ünlü, S. and Yilmaz, Y.Z. 2001. Heavy metals in marine algae from Şile in the Black Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **67**: 288-294.
- Trollope D.R. and Evans B. 1976. Concentrations of copper, iron, lead, nickel and zinc in freshwater algal blooms. *Environ. Pollut.* **11**: 109-116.
- Whitton B.A. 1980. Zinc and plants in rivers and streams. In: Nriagu J. O. (ed.), *Zinc in the Environment Part II. Health Effects*. John Wiley. New York. pp. 364-400.
-
- Received 15 September 2003
Accepted 24 September 2003