



석사학위논문

# 제주도 연안 해조류 및 패류 중의 중금속 오염도 평가

제주대학교 대학원

환경공학과

고 찬 옥

2020년 2월



# 제주도 연안 해조류 및 패류 중의 중금속 오염도 평가

지도교수 감 상 규

고 찬 옥

이 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

2019년 12월

고 찬 옥의 공학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 <u>조 은 일</u> 위 원 고재 히 위 원 <u>감 상</u>

제주대학교 대학원

2019년 12월



## An Assessment of Heavy Metal Contamination in Seaweeds and Shellfishes from Coastal Area of Jeju Island, Korea

# Chan-Og Ko (Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of master of Engineering

### 2019. 12.

### This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering Thesis director, Jae-Hak Ko, Prof. of Environmental Engineering Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

December. 2019

Department of Environmental Engineering GRADUATE SCHOOL JEJU NATIONAL UNIVERSITY



목 차

Summaryx
I. 서론 ······1
Ⅱ. 연구내용 및 방법
1. 연구대상지역
2. 조사방법
1) 시료채취
2) 실험방법7
(1) 중금속 분석
(2) QA/QC8
① 회수율9
② 검량선 및 상관계수, 검출한계 및 정량한계, 정확도와 정밀도9
3) 통계처리
4) 해조류 및 패류 중의 중금속 안전성 및 위해도 평가
Ⅲ. 결과 및 고찰
1. 해조류 중의 중금속
1) 해조류(감태) 중의 중금속 농도
2) 해조류(감태 외)의 중금속 함량 특성
3) 해조류간 중금속 농도 비교
(1) 조사지점의 해조류간 중금속 농도 비교
(2) 해조류의 분류에 따른 중금속 농도 비교40
2. 패류 중 중금속
1) 패류(근육부) 중 중금속 농도44
2) 조사지역의 패류 근육부간 중금속 농도 비교



3)	패류(내장) 중 중금속 농도	59
4)	패류의 근육 및 내장의 중금속 농도 비교	65
3. ž	해조류 및 패류의 안전성 평가	69
1)	식품공전에 의한 중금속 안전성 평가	69
2)	해조류 및 패류의 섭취에 따른 중금속 위해도 평가	71
IV.	결론	75

차고무허	 77
겹꼬만인	 ( (



# List of Figures

Fig. 1. Sampling sites of seaweeds and shellfishes collected from coastal area
of Jeju Island5
Fig. 2. Concentrations of heavy metals in Ecklonia cava collected at different
sampling sites of coastal area of Jeju Island 15
Fig. 3. Mean concentrations of heavy metals in Ecklonia cava collected in
this study17
Fig. 4. Concentrations of heavy metals in Sargassum fulvellum collected at
different sampling sites of coastal area of Jeju Island
Fig. 5. Concentrations of heavy metals in Hizikia fusiforme collected at
different sampling sites of coastal area of Jeju Island
Fig. 6. Concentrations of heavy metals in Gelidium amansii collected at
different sampling sites of coastal area of Jeju Island
Fig. 7. Concentrations of heavy metals in Codium fragilei collected at
different sampling sites of coastal area of Jeju Island
Fig. 8. Comparison of heavy metal concentration in Ecklonia Cava,
Sargassum fulvellum, and Codium fragile collected at sampling
site S-1 of this study
Fig. 9. Comparison of heavy metal concentration in Ecklonia Cava and
Gelidium amansii collected at sampling site S-3 of this study
Fig. 10. Comparison of heavy metal concentration in Ecklonia Cava,
Sargassum fulvellum, and Codium fragile collected at sampling
site S-4 of this study
Fig. 11. Comparison of heavy metal concentration in Ecklonia Cava and
Gelidium amansii collected at sampling site S-6 of this study 35
Fig. 12. Comparison of heavy metal concentration in Ecklonia Cava and
Gelidium amansii collected at sampling site S-7 of this study 36



Fig. 13. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Sargassum fulvellum* collected at sampling site S-9 of this study.

- Fig. 15. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Sargassum fulvellum* collected at sampling site S-11 of this study.

Fig. 16. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava*, *Gelidium amansii*, *Sargassum fulvellum*, *Codium fragile*, and *Hizikia fusiforme* collected at sampling site S-12 of this study.

- Fig. 18. Concentrations of heavy metals in muscle of *Batillus cornutus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.
- Fig. 19. Mean concentrations of heavy metals in muscle of *Batillus cornutus* collected in this study. 48
- Fig. 20. Concentrations of heavy metals in muscle of *Omphalius rusticus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.
- Fig. 22. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-1 of this study. 56



- Fig. 23. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-3 of this study. 56
- Fig. 24. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus* cornutus and Omphalius rusticus at sampling site S-4 of this study. 57

- Fig. 28. Concentrations of heavy metals in internal organ of *Batillus cornutus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.



# List of Table

Table 1. Sampling sites and their features of seaweeds and shellfishes
collected from coastal area of Jeju Island
Table 2. Analytical conditions of ICP-MS    8
Table 3. Operating conditions for a mercury analyzer    •••••8
Table 4. Recoveries of heavy metals from seaweed (Ecklonia cava) and
shellfish (Batillus cornutus) spiked with those corresponding to
0.1 mg/kg9
Table 5. Method verification data by ICP-MS and a direct mercury analyzer
used in this study10
Table 6. Comparison of heavy metal concentrations in Ecklonia cava with the
characteristics of sampling sites18
Table 7. Comparison of heavy metal concentrations in seaweeds of this study
with those of domestic and foreign countries
Table 8. Comparison of heavy metal concentrations in Sargassum fulvellum
with the characteristics of sampling sites
Table 9. Comparison of heavy metal concentrations in Gelidium amansii with
the characteristics of sampling sites
Table 10. Comparison of heavy metal concentrations in Codium fragile with
the characteristics of sampling sites
Table 11. Comparison of seaweeds with high heavy metal concentrations
among those collected with the characteristics of sampling site in
this study
Table 12. Comparison of heavy metal concentration in brown algae, green
algae and red alage with their classification of seaweeds collected in
this study

- Table 13. Comparison of heavy metal concentrations in muscle of Batilluscornutus with the characteristics of sampling sites49
- Table 14. Comparison of mean heavy metal concentrations in shellfishes ofthis study with those in domestic other area50
- Table 15. Comparison of heavy metal concentrations in muscle of Omphalius

   rusticus with the characteristics of sampling sites

   53

- Table 18. Concentrations of heavy metals in seaweeds and shellfissshes

   collected in this study
- Table 19. Comparison of total weekly intakes of heavy metals from processed

   seaweeds with PTWI established by FAO/WHO

   73
- Table 20. Comparison of total weekly intakes of heavy metals from processedshellfish with PTWI established by FAO/WHO74



### Summary

In this study, the contamination of 8 types of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) was monitored in 5 seaweeds (*Ecklonia cava, Sargassum fulvellum, Hizikia fusiforme, Gelidium amansii,* and *Codium fragile*) and 2 shellfishes (*Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus*) collected at 12 sites from the coast of Jeju Island. These samples were collected at 4 effluent dischharge area (EDA) of land fishing farms (LFFs) and at 4 EDA of sewage treatment plants (STPs) where are likely to contaminate the coast of Jeju Island, and at 4 sites of reference area where are far away towards sea from the land. In addition, from the concentrations of heavy metals in seaweeds and shellfishes, the assessment of food safety by Korean Food Safety Standards Codex (KFSSC) and hazards resulting from the intake of these fishery products, was carried out. The results obtained from this study were as follows.

With the characteristics of sampling sites, the seaweeds collected were different. The mean concentrations of 8 heavy metals in *Ecklonia cava*, *Sargassum fulvellum*, *Hizikia fusiforme*, *Gelidium amansii*, and *Codium fragile*, decreased in the following sequences, respectively: Zn>As>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb>Hg, Zn>As>Cu>Cd>Pb>Ni>Cr>Hg, As>Zn>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb, Zn>Cu>As>Ni>Cd>Cr>Pb>Hg, As>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb,Cd>Hg. The concentrations of Zn and As were more than 20 mg/kg·dw (dry weight) in all the seaweeds and in those except for *Gelidium amansii*, respectively, the concentrations of the other heavy metals were different, depending on the seaweeds collected.



The concentrations of heavy metals in seaweeds with the sampling sites were different. When they were compared among the seaweeds collected in this study and with those from coastal area of domestic and foreign countries, their distnet trends were not found.

Although the heavy metals of high concentrations were different with the sampling site, in general, they were As, Cd, and Hg in *Ecklonia cava*, Pb in *Sargassum fulvellum*, Cr and Ni in *Gelidium amansii*, Cr and Cu in *Codium fragile*, and As and Cd in *Hizikia fusiforme* for the reference area.

When the seaweeds collected were classified with brown algae (*Ecklonia cava, Sargassum fulvellum*, and *Hizikia fusiforme*), red algae (*Gelidium amansii*), and green algae (*Codium fragile*), the heavy metals of high concentrations were As, Cd, Hg, and Zn for brown algae, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn for red algae, and As for green algae.

The concentrations of heavy metals in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* decreased in the following sequences, respectively: Zn>Cu>As>Cr>Ni> Cd>Pb, Hg, Zn>Cu>As>Cd, Cr>Ni>Hg>Pb. The heavy metals of high concentrations with the characteristics of sampling sites, were As, Cr, Cu, and Hg at EDA of LFFs, As, Cd, Ni, Pb, and Zn at EDA of STPs, and Cd, Cr, Ni, and Pb at reference area, in muscle of *Batillus cornutus*, and Cr, Cu, Ni, and Zn at EDA of LFFs, As, Cd, and Hg at EDA of STPs, and were not found at reference area, in muscle of *Omphalius rusticus*.

When the concentrations of heavy metals in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* were compared with the characteristics of sampling sites, those in the former were higher than those in the latter, except for Cd and Hg, at EDA of STPs, those in the latter were generally higher than those in the former, at EDA of LFFs, and at reference area, those between the former and the latter were similar.

The concentrations of heavy metals in internal organ of Batillus cornutus



– ix –

and *Omphalius rusticus* decreased in the following sequences: Zn>Cu>As>Cd>Ni>Cr>Pb>Cr. In addition, they were higher than those in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus*.

When the concentrations of heavy metals between in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* and in their internal organ, were compared, those in the latter were higher than those in the latter, and the concentration ratio of internal organ to muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus,* for heavy metals, decreased in the following sequences: Cd>Pb>Ni>Cr>Hg> Zn>Cu>As.

The concentrations of heavy metals (Cd, Hg, and Pb) in edible seaweeds (*Sargassum fulvellum, Hizikia fusiforme,* and *Codium fragile*) and in edible muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus*) were lower than those by KFSSC, indicating these fishery products were edible. In addition, the hazards of 8 heavy metals in edible seaweeds and shellfishes with the intakes of these fishery products, were found to be very low, when compared with the provisional tolerable weekly intake (PTWI), recommended by the Joint FAO/WHO Exoert Committee on Food Additives.



I. 서 론

현대사회의 활발한 산업활동으로 중금속을 포함한 다양한 오염물질이 대기, 해 양 및 육상을 포함한 다양한 환경으로 유입되고 있으며, 해양으로 유입된 오염물 질은 생지화학적순환 과정을 통해 퇴적물에 흡착되거나 해수 중으로 재용해되어 해양생물에 축적된다.<sup>1,2)</sup> 해수 중에 존재하는 중금속이 생물체내로 유입되는 경로 는 체표면을 통해 직접적으로 흡수되거나 먹이 섭취와 함께 유입되며,<sup>3)</sup> 해양생물 체에서의 먹이연쇄와 생물농축으로 인해 최종적으로 먹이사슬의 최상위단계인 인간에 농축되어 심각한 독성을 일으킬 수 있으므로<sup>4)</sup> 중금속은 인간을 포함한 모든 생태계의 중대한 위험요인이 되고 있어 중요한 관리대상이 되고 있다.<sup>5)</sup>

제주도는 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생 육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나 최근 들어 급격한 인구의 증가 및 집중화, 산업화, 관광인구의 증가, 소비의 다양화와 다량화, 급격한 양식산업의 발달 및 집중화 등으로 다양한 육상오염원이 제주 연안으로 유입되어 제주연안 환경 변화, 해양생태계 변화 등을 야기 시켜 마을어장 해조류 및 패류 등의 수산 물 생산량이 감소하고 있다.<sup>6,7)</sup>

수산물에는 단백질, 지방, 미네랄 등의 인체에 필요한 영양성분 및 기능성 물 질이 다량 함유된 것으로 알려지고 있으며,<sup>8)</sup> 국민소득 수준의 향상 및 LOHAS(Lifestyle Of Health And Sustainability) 등의 열풍으로 건강에 대한 관 심도가 증가하여 수산물의 섭취는 점차적으로 증가하고 있는 추세이며,<sup>9,10)</sup> 우리 나라의 수산물 섭취량은 노르웨이, 일본, 중국 등과 함께 상대적으로 높은 국가 에 포함된다.<sup>11)</sup> 그러나 수산물은 퇴적물 및 해수를 비롯한 다양한 해양환경 매질 에서 중금속을 농축하거나 먹이연쇄를 통해 체내에 생물농축이 되고 있어 중금 속으로 인해 인간에게 심각한 위해를 미칠 수 있다.<sup>12,13)</sup>

해조류는 연안지역에서 가장 중요한 1차 생산자로서 중금속에 대한 다양한 결 합기를 가지고 있어<sup>14,15)</sup> 해수 중의 중금속을 농축하는 등 중금속에 대한 높은 흡 착력을 갖고있어 농축계수가 높은 것으로 알려져 있다.<sup>16)</sup> 또한 농축된 중금속은 어류나 무척추동물들에 의해 직접 섭취되는 먹이경로로 전달되거나, 또는 유기퇴 적물의 형태로 잔류하면서 생태계에 심각한 영향을 끼치게 되고,<sup>17~19)</sup> 해조류 및



- 1 -

어패류를 섭취하는 인간에게 피해를 끼칠 가능성이 매우 높아 국내외적으로 해 조류 중의 중금속 함량에 대해 많은 연구가 수행되어 왔다.<sup>20~25)</sup>

패류는 정착성 생물이며 여과섭취를 통하여 주위의 해수 중에 부유하는 각종 유기물, 무기물을 섭취하고 있으며 이 과정 중에 해수 중의 현탁물과 함께 중금 속도 흡수 축적하는 것으로 알려져 있으며,<sup>26)</sup> 한국인의 높은 패류 섭취율에 따른 중금속 노출 우려는 지속적으로 증가하고 있어 국민보건상 사회적 문제가 되고 있으며,<sup>12)</sup> 국내외에서 패류의 중금속의 위해성을 검토할 목적으로 중금속 함량 및 안전성에 관한 다양한 연구가 수행되고 있다.<sup>3,27~29)</sup>

제주 연안에 서식하고 있는 해조류 및 패류는 각종 오염물질에 노출될 우려가 높으며, 특히 중금속은 이들 해양생물체에 노출될 경우 농축계수가 높아 이를 섭 취하는 인간에게 피해를 끼칠 가능성이 매우 높으나 제주도 연안에 서식하고 있 는 해양생물체에 대한 중금속 오염도에 관한 연구는 매우 미미한 실정이므로 본 연구에서는 제주도 해양생물체의 중금속 오염도에 대한 기초연구의 일환으로 제주도 인근 연안에 서식하고 있으며 도민들이 많이 섭취하고 있는 해조류 및 패류를 대상으로 중금속 농도와 이들 중금속 농도를 토대로 식품공전에 의한 안 정성과 수산물 섭취에 따른 중금속의 위해도를 평가하였다.



## Ⅱ. 연구내용 및 방법

#### 1. 연구대상 지역

제주도는 한반도의 서남단에서 약 90 km 떨어져 있으며 동지나해의 북단에 위치한 한국 최대의 섬으로 N7O°E의 장축을 가지고 동남 약 73 km 인 타원형 으로 섬 중앙에 1.950 m의 한라산을 중심으로 원추형의 순상화산을 이루며 장축 인 동서 방향은 매우 완만한 사면인 3°~5°를 이루고 단축인 남북방향은 급한 경사로 5°~7°를 갖는 순상화산에서 나타나는 Aspite 화산으로 경위도상으로 동 경 126°08'~126°58', 북위 33°06'~33°00' 사이에 위치하고 있고, 제주도 연안 은 사면이 바다와 접하는 섬 지형이므로 내만 지형에 비해 상대적으로 육상 기 인 오염물질의 연안 체류시간이 짧고 수질상태가 양호하다는 자연화경적 장점으 로 인해 육상양식장이 최근까지도 지속적인 성장을 하였으나 제주도 해안에 매 우 밀집하여 분포하고 있는 이들 양식장의 배출수는 갯녹음 확산, 해조류 군락 감소, 패류 생산량의 감소 등 어장의 생산력이 크게 감소하는 등 해양생태계 문 제를 야기하고 있다.30~32) 또한 최근 몇 년간 제주도로 유입된 인구가 꾸준히 증 가하여 2018년 기준 제주도의 인구는 69만 명을 초과하고 있고, 기후변화와 더블 어 급속한 산업화로 인간 활동에 기인한 유기물, 유기오염물질 및 중금속을 함유 한 각종오염물질 등이 하수처리장을 거쳐 해양으로 유입되고 초기강우(first flush)에 의한 비점오염원은 직접적으로 해양에 유입되는 등 다양한 경로를 통해 해양으로 유입되고, 유입된 오염물질들은 해류에 의해 이동, 확산되어 주변 연안 어장환경을 오염시키며, 또한 하수처리장은 인간의 생활이나 다양한 산업활동으 로 발생하는 하·폐수를 적적히 처리하여 방류수 수질기준에 적합한 형태로 하여 방류하고 있으나 일부 하수처리장에서는 처리용량을 초과하는 하·폐수의 유입에 따라 방류수가 적절히 처리되지 못해 해양으로 방류되고 있다.33)



- 3 -

#### 2. 조사방법

1) 시료채취

제주도 연안에 서식하고 있는 해조류 및 패류의 중금속 오염현황을 파악하기 위해 Ko 등<sup>6)</sup>의 연구를 참조로 하여 제주도 연안을 오염시킬 우려가 있는 육상양 식장(Land Fishing Farm- LFF) 배출구 지역 4개 지점(S-1, S-4, S-5, S-8) 및 하수처리장(Sewage Treatment Plant-STP) 배출구 지역 4개 지점(S-2, S-3, S-6, S-7) 등 8개 지점을 선정하였고 또한 이들 오염원으로부터 충분히 외해로 떨어져 있는 대조지역 4개 지점(S-9~S-12) 등 12개 지점을 선정하였으며, 시료 채취지점의 위치도 및 채취지점의 특성은 각각 Fig. 1 및 Table 1과 같다.

시료채취는 2017년 8월~9월, 2018년 6월~7월 2차례 걸쳐 스쿠버다이버를 통 하여 해조류와 패류를 채취하였으며, 채취된 수산물은 소라, 보말 등 패류 26건, 모자반, 청각, 톳 등 식용 해조류 13건, 그 외 감태, 우뭇가사리 등 가공용 해조 류 23건 총 62건을 채취하였다.

채취한 해조류는 증류수로 충분히 씻고, 이물질을 제거한 후 물기를 제거한 후 균질화하였고, 패류는 탈각하여 증류수로 세척하고 물기를 제거한 후 근육부와 내장으로 구분하여 분쇄기로 균질화한 후 폴리에틸렌 병에 담아 중금속 분석 전 까지 -20℃ 냉암소에 보관하였다. 채취한 시료의 건조중량(dry weight, dw)을 측정하기 위해 시료 일부를 취하여 수분함량을 식품공전<sup>34)</sup>에 따라 측정하였다.



- 4 -



Fig. 1. Sampling sites of seaweeds and shellfishes collected from coastal area of Jeju Island.



Compling site	Lo	cation	— Footuros			
	Longitude	Latitude	Features			
S-1	33° 18.4210′	126°49.2350′	Effluent discharge area of LFF in Gwideok-ri, Jeju City			
S-2	33° 30.9930′	126°28.6570′	Effluent discharge area of JJ-STP			
S-3	33° 34.5000′	126°46.6820′	Effluent discharge area of DB-STP			
S-4	33° 33.6760′	126°48.8280′	Effluent discharge area of LFF in Weoljeong-ri, Jeju City			
S-5	33° 18.3740′	126°49.5920′	Effluent discharge area of LFF in Pyoseon-ri, Seogwipo City			
S-6	33° 14.1250′	126°34.9850′	Effluent discharge area of BM-STP			
S-7	33° 11.4240′	126°15.6340′	Effluent discharge area of DJ-STP			
S-8	33° 14.9790′	126°11.8760′	Effluent discharge area of LFF in Yeongrak-ri, Seogwipo City			
S-9	33° 30.5790′	126°27.7620′	About 1 km far away towards sea from S-2			
S-10	33° 34.2690′	126° 45.8040′	About 1 km far away towards sea from S-3			
S-11	33° 13.9540′	126° 36.0370′	About 1 km far away towards sea from S-6			
S-12	33° 11.6960′	126°16.5870′	About 1 km far away towards sea from S-7			

Table 1. Sampling sites and their features of seaweeds and shellfishes collected from coastal area of Jeju Island



2) 실험방법

(1) 중금속 분석

중금속 분석항목은 국내에서 지정하고 있는 특정수질 유해물질인 중금속 6종 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb)과 국제기구인 IARC(International agency for research on cancer) 및 USEPA(United states environmental protection agency)의 IRIS(Intergrated risk information system)에서 발암물질로 규정 하고 있는 중금 속 2종(Ni, Zn)을 추가한 총 8종의 중금속을 선정하였다.<sup>35,36)</sup>

시료 중 Hg을 제외한 중금속의 추출은 식품공전<sup>34)</sup>에 따라 습식분해법으로 전 처리 하였다, 즉 시료 약 1 g을 취하여 질산 10 mL를 가한 후 시료전처리 장비 인 Digi-PREP(MS, SCP Science, Canada)로 가열하여 반응색이 미황색~무색이 되었을 때 분해가 끝난 것으로 하였으며, 5% 질산으로 최종 용량이 25 mL가 되 도록 정용한 것을 시험용액으로 하였고, 이를 유도결합플라즈마 질량분석기 (ICP-MS, 7800, Agilent Technologies Inc., USA)를 이용하여 분석하였으며, 기 기의 분석조건은 Table 2와 같다.

시료 중 Hg 분석은 균질화한 검체 30~100 mg을 사용하여 가열기화금아말감 법(Combustion gold amalgamation method)으로 Direct Mercury Analyzer (DMA-80, Milestone Inc., Italy)를 이용하였고, 기기 분석 조건은 Table 3과 같 다.

표준액은 중금속 혼합 표준액 10 ug/mL (ICP-MS Calibration Standard 2, AccuStandard Inc., USA)를 5% 질산에 희석하여 사용하고, Hg 표준용액은 Hg 표준원액 10 ug/mL(PerkinElmer Inc., USA)를 5% 질산으로 희석하여 사용하였 으며, 산분해용 시약으로는 질산(CMOS grade, iNexus Inc., Korea)을 이용하였 다. 또한 모든 시료분석은 3회 반복으로 수행하였고, 공시료(Blank), 검량표준물 질(Calibration standards)도 함께 분석하였다.



Parameter	Conditions					
Instrument	Agilent Technologies 7800 ICP-MS					
DE nowor	forward	1.35 KW				
III power	reflected	< 3 W				
	Plasma Ar	18.0 L/min				
Gas flow rate	Nebulizer Ar	0.9 L/min				
	Auxiliary Ar	1.3 L/min				
	sampling cone	Nickel 1.0 mm				
Interface	skimmer cone	Nickel 0.4 mm				
	Ion lens voltage	8.2V				
Acquisition replicates / total acquisition time	3 times / 90 sec	2				

Table 2. Analytical conditions of ICP-MS

Table 3. Operating conditions for a mercury analyzer

Parameter	Analytical conditions
Drying temperature ( $^{\circ}$ C)	300
Drying time (sec)	70
Decomposition temperature ( $^{\circ}C$ )	800
Decomposition time (sec)	150
Amalgamator heating temperature ( $^{\circ}$ C)	850
Amalgame time (sec)	12

(2) QA/QC (Quality assurance/Quality control)

본 실험의 정확성과 정밀성을 보장하기 위하여 한국인정기구(Korea Laboratory Accreditation Scheme)의 화학적 시험방법의 유효성 확인을 위한 지 침<sup>37)</sup>에 따라 QA/QC를 수행하였다.



채취한 시료[해조류(감태, Ecklonia cava)와 패류(소라, Batillus cornutus)]에 각 중금속별로 표준용액을 0.1 mg/kg이 되도록 첨가하여 시료 중의 각 중금속 분석방법에 따라 회수율을 측정한 결과는 Table 4와 같다. 감태 및 소라의 회수 율은 중금속 종류에 따라 다소 차이를 보이나 각각 85.6~102.8%, 88.8~107.2% 으로 품질기준인 80~120%의 범위에 있었다.

Table 4. Recoveries of heavy metals from seaweed (Ecklonia cava) and shellfish (Batillus cornutus) spiked with those corresponding to 0.1 mg/kg

Sampla				Recover	ry (%) <sup>a</sup>			
Sample	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Seaweed ( <i>Ecklonia cava</i> )	92.4	91.0	102.8	97.6	97.4	93.8	88.8	85.6
Shellfish ( <i>Batillus cornutus</i> )	97.7	89.8	98.9	107.2	91.3	88.7	91.4	105.4

an=3

② 검량선 및 상관계수, 검출한계 및 정량한계, 정확도와 정밀도

본 연구의 8가지의 중금속 분석에 사용된 기기의 신뢰성 확보를 위하여 검량 선 및 상관계수, 검출한계 및 정량한계 그리고 정확도와 정밀도를 측정한 결과를 Table 5에 나타내었다.

8가지의 중금속의 표준용액의 농도를 20~200 μg/L가 되도록 5단계로 조제하 여 ICP-MS(As, Cd, Cr, Cu, Ni Pb, Zn 등 7종) 및 Direct Mercury Analyzer(Hg)로 측정하여 작성한 검량선의 상관계수는 0.999~1.000로 품질기준 인 0.99 이상을 만족하였고, 표준편차는 0.001~0.006으로 품질기준 5 이하를 충 족하였다.

각 중금속의 검출한계(LOD, limit of detection)와 정량한계(LOQ, Limit of

- 9 -



quantitation)는 정제수 500 mL에 각 중금속의 표준용액을 가하여 0.1 mg/L가 되도록 하였으며, 이를 7회 반복 측정하여 얻은 표준편차를 구하여 다음 식에 따라 계산하였다.

검출한계(LOD) = 표준편차(SD) × t값(3.14) 정량한계(LOQ) = 표준편차(SD) × 10

위 식에 의해 구한 중금속의 검출한계는 0.004~0.020 mg/L, 정량한계는 0.011 ~0.064 mg/L 으로 식품공전<sup>34)</sup> 해조류(미역 Pb 0.5 mg/kg 이하, Cd 0.1 mg/kg 이하, 김 Cd 0.3 mg/kg 이하) 및 어폐류(Pb 2.0 mg/kg 이하, Hg 2.0 mg/kg 이 하, Hg 0.5 mg/kg 이하)의 중금속 기준보다 훨씬 낮은 값을 보여 본 연구에 적 용된 실험법을 충분히 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

또한 상기 조제한 표준물질의 농도(0.1 mg/L)를 7회 반복 측정하여 얻은 측정 값으로 정확도를, 표준편차를 이용 정밀도를 판정한 결과, 정확도는 99.8~ 110.6%로 품질기준인 80~120%을 만족하였으며, 정밀도는 1.1~5.3%로 역시 품 질기준인 20% 이하를 만족함을 알 수 있었다.

Table 5. Method verification data by ICP-MS and a direct mercury analyzer used in this study

Parameter	Quality standard	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Correlation coefficient (r <sup>2</sup> ) of calbration curves	above 0.99	0.999	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Standard deviation	below 5	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
LOD (mg/L)	_	0.020	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005
LOQ (mg/L)	-	0.064	0.012	0.012	0.011	0.012	0.013	0.012	0.015
Precision (%)	below 20	5.3	1.2	1.3	1.1	1.3	1.4	1.3	1.6
Accuracy (%)	80-120	100.1	100.6	105.4	99.8	107.6	104.0	110.6	105.1

시료 중의 중금속 농도의 상관관계를 알아보기 위해 SPSS(Statistical Package For Social Science)프로그램을 이용하여 ANOVA (Analysis of variance)를 사 용하여 평균값들 간의 유의성을 검정하였고 (p<0.05) 모든 data는 평균±표준편차 (mean±SD)로 표현하였다.

4) 해조류 및 패류 중의 중금속 안전성 및 위해도 평가

해조류 및 패류 중에 중금속 안전성 및 위해도 평가는 본 연구결과를 토대로 식품공전에 수산물의 중금속 기준을 적용(해조류의 경우 미역은 Pb 0.5 mg/kg 이하, Cd 0.3 mg/kg 이하, 김은 Cd 0.3 mg/kg 이하, 패류는 연체류에 해당되어 Pb 2.0 mg/kg 이하, Cd 2.0 mg/kg 이하 및 Hg 0.5 mg/kg 이하)하여 채취한 해 조류 및 패류의 중금속 농도에 따른 안정성을 평가하였고, 또한 수산물을 통해 섭취되는 중금속의 주간섭취량과 잠정주간섭취허용량(PTWI, provisional tolerable weekly intake)을 비교하여 중금속에 대한 위해도를 평가하였다.



### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 해조류 중의 중금속 농도

1) 해조류(감태) 중의 중금속 농도

감태(*Ecklonia cava*)는 모든 지점에서 채취되었으며, 본 조사지점 중 외해로 충분히 떨어져 오염원 우려가 없는 대조지역 4개 지점(S-9~S-12) 및 육상양식 장 배출구 2개 지점(S-1, S-8)에서는 2회 채취되었으며, 그 외 지점에서는 1회 채취되었으며, 각 지점에서 측정된 중금속의 농도 및 각 중금속의 평균농도를 각 각 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

감태 중에 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 Fig. 2에 나타난 바와 같 이 As 20.39~36.88(27.76±5.98) mg/kg·dry weight(dw), Cd 0.24~ 7.05(2.69±2.15) mg/kg·dw, Cr 0.26~1.06(0.48±0.25) mg/kg·dw, Cu 3.10~ 8.99(4.75±1.83) mg/kg·dw, Hg 0.05~0.16(0.10±0.04) mg/kg·dw, Ni 0.34~ 1.96(0.82±0.57) mg/kg·dw, Pb 0.15~0.92(0.42±0.24) mg/kg·dw, Zn 25.02~ 55.99(33.27±10.38) mg/kg·dw 으로, 평균농도로 검토하였을 때, As 및 Zn은 20 mg/kg 이상을, Cd 및 Cu는 2~5 mg/kg의 범위를 기타 중금속은 1 mg/kg 이하의 낮은 농도를 보였고, 중금속 이온 사이에서는 Zn>As>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb>Hg 순 으로 나타났다(Fig. 3).

채취지점의 특성(육상양식장 배출구 지역, 하수처리장 배출구 지역 및 대조지역) 에 따른 감태 중의 중금속의 농도범위(평균±표준편차)를 Table 6에 나타내었다. 모 든 중금속에 대해 평균농도로 하수처리장 배출구 지역이 가장 높은 농도를 보였으 며, 육상양식장 배출구 지역 및 대조지역과 비교하였을 때, As는 각각 1.00배, 1.07 배, Cd는 3.13배, 2.74배, Cr은 1.38배, 1.21배, Cu는 1.78배, 2.03배, Hg는 1.75배, 1.75배, Ni는 2.94배, 1.92배, Pb는 2.43배, 2.02배, Zn은 1.17배, 1.38배 높은 농도를 보였다. 특히, 하수처리장 S-2 지점은 다른 지점에 비해 Cr, Cu, Hg, Pb 및 Zn에서 높은 농도를 보였는데, 이는 인위적 오염원과 자연적인 지질학적 요인의 복합적 요



인에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 이 지점에서는 지역 내의 쓰레기매립장 침출 수를 포함한 제주시 18개동의 하폐수를 처리하고 있는 처리장으로 종종 처리용량 을 초과하는 하폐수의 유입으로 충분히 처리되지 못하고 방류되었다고 보고되고 있다.<sup>33)</sup> 그리고 Cd, Cr, Ni, Pb 등은 대조지역이 육상양식장 배출구 지역에 비해 오 히려 높은 농도를 보였는데, 이는 명확히 설명은 어려우나 채취지역의 인위적 오염 원보다는 지질학적인 요인에 기인하는 것으로 판단된다. Morrison 등<sup>22)</sup>은 아일랜 드 연안을 따라 해조류인 *Ascophyllum nodosum*을 사용하여 Cd, Cr 및 Pb 등의 중금속 오염도를 수행한 연구결과에서 인위적 오염원 유입이 미미한 대조지역에서 Cr이 인위적 오염원이 유입되는 지역에서 보다 높은 농도를 보이는 이유는 인위적 오염원의 유입보다 지질학적인 요인에 기인한다고 보고하고 있다.

본 연구결과를 국내외 연안 해역에서 채취한 해조류 중의 중금속 평균 농도와 비교한 결과를 Table 7에 나타내었다. 국내외 타지역에서 감태에 대한 연구결과가 없어 타 지역에서 감태와 같은 갈조류의 평균농도와 비교하였다.

As(27.76 mg/kg)는 본 연구지역의 갈조류(22.4~24.27 mg/kg)보다 높은 농도를 보였으나 Yang 등<sup>24)</sup>에 의한 국내 서해안 연안의 갈조류[29.2~53.2(평균 41.2) mg/kg]보다는 낮은 농도를 보였으며, Cd(2.69 mg/kg)는 본 연구지역의 1.22~1.49 mg/kg, Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과(0.58~0.80 mg/kg), Hwang 등<sup>21)</sup>에 의한 국내 연안 역에서의 연구결과(0.1567~0.4185 mg/kg), Mok 등<sup>20)</sup>에 의한 국내 연안역에서의 연구결과(0.51~0.77 mg/kg), Morrison 등<sup>22)</sup>에 의한 아일랜드 연안에서의 연구결과 (0.105~0.598 mg/kg) 보다는 높은 농도를, Sun 등<sup>38)</sup>에 의한 중국 관동연안에서의 연구결과[0.7~8.2(평균 2.76) mg/kg]와 유사한 농도를, 그리고 Kim 등<sup>39)</sup>에 의한 국 내 동해안 연안에서의 연구결과[2.16~5.28(평균 4.04)] 보다는 낮은 농도를 보였다. Cr(0.48 mg/kg)은 Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과(0.30~0.34 mg/kg)보다는 높은 농도를 보 였으나 기타 국내외 타지역보다는 낮은 농도를 보였으며, Cu(4.75 mg/kg)는 Yang 등<sup>24)</sup>에 의한 연구결과(2.54~4.12 mg/kg) 및 Mok 등<sup>20)</sup>에 의한 연구결과(1.93~3.69 mg/kg) 보다는 높은 농도를 보였으나 Kim 등<sup>39)</sup>의 연구결과[46.60~80.66(평균 65.10 mg/kg)], Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과[3.7~54.4(평균 14.6) mg/kg]보다는 각각 0.07 배, 0.32배의 매우 낮은 농도를 보였다. Hg(0.10 mg/kg)은 Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과 [0.011~0.015(평균 0.013) mg/kg], Hwang 등<sup>21)</sup>의 연구결과[0.0101~0.0226(평균



0.0163) mg/kg] 및 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과[0.01~0.03(평균 0.02) mg/kg]보다 각각 7.7배, 6.1배, 5배 높은 농도를 보였는데, 이에 대해서는 현재 명확한 설명은 어렵고 향 후 구체적인 연구가 필요하다고 판단된다. Ni(0.82 mg/kg)은 Yang 등<sup>24)</sup>의 연구 결과[0.14~0.53(평균 0.034) mg/kg] 및 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과[0.21~0.90(평균 0.56) mg/kg]보다는 높은 농도를 보였으나 Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과[2.9~15.2(평균 9.0) mg/kg] 보다는 0.09배 낮은 농도를 보였다. Pb(0.42 mg/kg)는 Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결 과(0.27~0.28 mg/kg) 및 Hwang 등<sup>21)</sup>의 연구결과[0.0151~0.14(평균 0.072) mg/kg] 보다는 높은 농도를, Morrison 등<sup>22)</sup>의 연구결과(0.118~2.114 mg/kg)와 유 사한 농도를, 그리고 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과[0.47~0.93(평균 0.70) mg/kg], Kim 등 <sup>39)</sup>의 연구결과[3.39~8.70(평균 5.23 mg/kg)], Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과[2.0~5.1(평균 3.5) mg/kg]보다는 매우 낮은 농도를 보였다. Zn(33.27 mg/kg)은 Yang 등<sup>24)</sup>의 연 구결과[6.1~14.1(평균 10.1) mg/kg), Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과[16.74~34.37(평균 25.56) mg/kg] 보다는 높은 농도를, Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과[13.7~80.4(평균 37.9) mg/kg]와 유사한 농도를, Kim 등<sup>39)</sup>의 연구결과[234,15~363,60(평균 273.0 mg/kg)] 보다는 0.12배 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. 본 연구결과로부터 해조 류의 종류, 조사지역, 조사시기에 따라 큰 차이를 보임을 알 수 있었고 향 후 계속 적인 연구수행을 통해 자료수집이 필요하다고 판단된다.





Fig. 2. Concentrations of heavy metals in *Ecklonia cava* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.







Fig. 3. Mean concentrations of heavy metals in *Ecklonia cava* collected in this study.



Sampling	No of	Concentrations of heavy metals (mg/kg·dw), range(mean±SD)									
sites	samples	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
EDA of LFFs <sup>1</sup>	6	25.02~36.88 (28.55±5.10)	0.24~4.47 (1.75±1.84)	0.26~0.67 (0.42±0.20)	3.71~5.52 (4.25±1.06)	0.05~0.16 (0.08±0.05)	0.34~0.81 (0.49±0.23)	0.15~0.43 (0.30±0.15)	31.79~39.87 (34.31±9.67)		
EDA of STPs <sup>2</sup>	4	20.39~32.62 (28.62±5.56)	3.06~7.05 (5.48±1.75)	0.26~1.06 (0.58±0.36)	6.56~8.99 (7.58±1.11)	0.13~0.15 (0.14±0.01)	0.58~1.96 (1.44±0.65)	0.35~0.92 (0.73±0.26)	25.36~55.99 (40.10±13.16)		
Reference sites <sup>3</sup>	8	24.64~30.58 (26.74±7.27)	0.91~3.19 (2.00±1.31)	0.33~0.59 (0.48±0.25)	3.10~4.53 (3.72±0.90)	0.06~0.14 (0.08±0.04)	0.38~1.16 (0.75±0.49)	0.22~0.48 (0.36±0.16)	25.02~39.42 (29.08±8.55)		

Table 6. Comparison of heavy metal concentrations in Ecklonia cava with the characteristics of sampling sites

<sup>1</sup>Effluent discharge area of land fishing farms (S-1, S-4, S-5, S-8); <sup>2</sup>Effluent discharge area of sewage treatment plants (S-2, S-3, S-6, S-7); <sup>3</sup>S-9~S-12.



C 1	с ·	Survey		Со	ncentratio	on (mg/kg·	dw), mean	or its ra	inge		Ðſ
Seaweed	Species	area	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	– Ref.
Ecklonia cava			27.76	2.69	0.48	4.75	0.10	0.82	0.42	33.27	
Sargassum fulvellum	Brown algae	Coast of Jeju Island	22.64	1.22	0.85	6.14	0.08	0.90	1.03	23.41	
Hizikia fusiforme			24.27	1.49	0.42	2.65	0.03	1.14	0.19	21.13	This study
Gelidium amansii	Red algae		6.02	1.46	1.88	6.66	0.05	3.36	0.98	33.07	
Codium fragile	Green algae		24.62	0.42	1.31	4.87	0.01	2.48	0.43	22.21	
Undaria sp.	Prouv olgoo	Korean	29.2	0.80	0.34	4.12	0.011	0.53	0.27	14.1	
Laminaria sp.	Brown algae	western	53.2	0.58	0.30	2.54	0.015	0.14	0.28	6.10	Yang et al.
Porphyta sp.	Red algae	coast	21.5	1.55	0.53	6.23	0.006	0.40	0.24	37.6	(2016)
Undaria sp.			-	0.4185	-	-	0.0101	-	0.14	_	
Laminaria sp.	Brown algae	Korean	-	0.1567	-	-	0.0162	_	0.062	_	Hwang et
Hizikia fusiforme		coast	-	0.2948	_	-	0.0226	_	0.0151	_	al. (2007)
Enteromorpha sp.	Green algae		-	1.2955	-	-	0.0055	-	0.0528	_	
Undaria sp.	Duoyun alaraa		-	0.60	0.77	3.69	0.01	0.90	0.93	34.37	
Laminaria japonica	Brown algae	Korean	—	0.48	0.51	1.93	0.03	0.21	0.47	16.74	Mok et al.
Porphyta sp.	Red algae	coast	—	1.60	0.70	11.02	0.01	0.54	0.31	56.96	(2005)
Enteromorpha sp.	Green algae		-	0.72	1.54	6.82	0.01	2.95	1.39	29.30	

Table 7. Comparison of heavy metal concentrations in seaweeds of this study with those of domestic and foreign countries



Seaweed	Species	Survey	Concentration (mg/kg·dw), mean or its range								D (
		area	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	KeI.
Laminaria religiosa	Brown algae	Eastern coast of Korea	-	4.69	16.25	46.60	-	_	8.70	321.25	Kim et al. (2003)
Hizikia fusiforme			-	5.28	10.79	67.91	-	_	3.60	234.15	
Sargassum horneri			-	2.16	31.54	80.66	-	-	3.39	363.60	
Erythrocladia cornea	Red algae		-	4.68	14.98	31.74	_	_	1.86	288.61	
Ulva pertusa	Course alores		-	3.15	13.41	51.70	_	_	1.90	432.10	
Enteromorpha compressa	Green algae		-	2.25	13.63	50.74	-	_	1.61	185.19	
Ascophyllum nodosum	Brown algae	Irish coast	_	0.105~ 0.598	0.054~ 1.071	_	_	_	0.118~ 2.114	_	Morrison et al. (2008)
Sargassum thunbergii	Brown algae	Guandong coast, China	-	2.6	3.0	3.7	-	8.0	4.8	47.7	Sun et al. (2019)
Sargassum fusiforme			-	8.2	2.6	54.4	-	2.9	2.0	13.7	
Sargassum horneri			-	1.1	2.4	4.5	-	8.3	2.8	29.9	
Pelvetia siliguosa			-	0.7	2.8	3.8	-	15.2	5.1	17.6	
Laminaria japonica			-	1.2	2.9	6.7	_	10.4	2.8	80.4	
Gracilaria lemaneiformis	Red algae		-	1.1	5.6	17.8	_	19.1	5.6	104.0	
Gracilaria chouae			-	0.6	3.6	6.5	_	13.4	2.6	42.4	
Ulva fasciata	Green algae		-	1.0	4.4	19.8	-	24.3	10.3	55.8	



본 연구에서 채취한 해조류 중 앞에서 언급한 바와 같이 감태(Ecklonia cava) 는 모든 지점에서 채취되었으나, 모자반(Sargassum fulvellum), 톳(Hizikia fusiforme), 우뭇가사리(Gelidium amansii) 및 청각(Codium fragile)은 일부 지역 에서 채취되었으며, 이들 해조류가 채취된 지점에서 측정된 중금속의 농도를 Fig. 4 ~ Fig. 7에 나타내었다.

모자반(*Sargassum fulvellum*)은 육상양식장 배출구 2개지점에서 3회(S-1 1회, S-4 2회) 채취되었고, 대조지역 3개지점(S-9, S-11, S-12)에서 각각 1회 채취되 었으며, 하수처리장 배출구 지역에서는 채취되지 않았다. 각 채취지점에서 측정 된 중금속의 농도를 Fig. 4에 나타내었다.

모자반 중에 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 As 11.81~ 29.24(22.64±7.74) mg/kg·dw, Cd 0.71~1.63(1.22±0.37) mg/kg·dw, Cr 0.43~ 1.65(0.85±0.50) mg/kg·dw, Cu 3.8~9.67(6.14±2.83) mg/kg·dw, Hg 0.03~ 0.14(0.08±0.05) mg/kg·dw, Ni 0.56~1.86(0.9±0.5) mg/kg·dw, Pb 0.59~ 1.60(1.03±0.58) mg/kg·dw, Zn 13.81~28.03(23.41±5.26) mg/kg·dw 으로, 평균농 도로 검토하였을 때, As 및 Zn은 감태와 마찬가지로 20 mg/kg 이상을, Cu는 6 mg/kg 이상을 기타 중금속은 1 mg/kg 부근 또는 이하의 낮은 농도를 보였고, 중금속 이온 사이에서는 Zn>As>Cu>Cd>Pb>Ni>Cr>Hg 순으로 나타났다.

채취지점의 특성(육상양식장 배출구 지역 및 대조지역)에 따른 모자반 중의 중금 속의 농도범위(평균±표준편차)를 Table 8에 나타내었다. 평균농도로 검토한 결과, Cr 및 Pb를 제외한 모든 중금속에 대해 육상양식장 배출구 지역이 대조지역보다 높은 농도를 보였다. 즉, 육상양식장 배출구 지역은 대조지역과 비교하였을 때, As 는 1.19배, Cd는 1.06배, Cu는 1.90배, Hg는 2.0배, Ni는 1.93배, Zn은 1.14배 높은 농도를 보였으나 Cr은 0.44배, Pb는 0.95배 낮은 농도를 보였다. 특히, Cr은 대조지 역이 약 2배 높은 농도를 보였는데, 이는 감태에서와 마찬가지로 인위적 오염보다 는 지질학적인 요인에 기인하는 것으로 사료되며, Morrison 등<sup>22)</sup>의 결과와 동일하 였다.

본 조사지점에서 채취한 모자반의 중금속 평균농도(As 22.64, Cd 1.22, Cr 0.85,

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

- 21 -

Cu 6.14, Hg 0.08, Ni 0.90, Pb 1.03, Zn 23.41 mg/kg·dw)는 Kim 등<sup>39)</sup>의 국내의 동 해안 연안에서 채취한 팽생이모자반(*Sargassum horneri*)의 중금속 평균농도(Cd 2.16, Cr 31.54, Cu 80.66, Pb 3.39, Zn 363.60 mg/kg·dw) 보다는 매우 낮은 농도를 보였으며, Sun 등<sup>38)</sup>의 중국 관동연안에서 채취한 팽생이모자반(*Sargassum horneri*)의 중금속 평균 농도(Cd 1.1, Cr 2.4, Cu 4.5, Ni 8.3, Pb 2.8, Zn 29.9 mg/kg·dw)와 비교하면 Cd 와 Cu를 제외하고는 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다 (Table 7).

톳(*Hizikia fusiforme*)은 대조지역 2개 지점(S-10, S-12)에서 채취되었으나 육상 양식장 및 하수처리장 배출구 지역에서는 채취되지 않았다. 채취지점에서 측정된 중금속의 농도를 Fig. 5에 나타내었다.

통 중에 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 As 22.67~ 25.86(24.27±2.26) mg/kg·dw, Cd 1.14~1.84(1.49±0.49) mg/kg·dw, Cr 0.27~ 0.57(0.42±0.21) mg/kg·dw, Cu 2.06~3.23(2.65±0.83) mg/kg·dw, Hg 0.02~ 0.04(0.03±0.01) mg/kg·dw, Ni 0.50~1.77(1.14±0.9) mg/kg·dw, Pb 0.17~ 0.20(0.19±0.02) mg/kg·dw, Zn 15.95~26.30(21.13±7.32) mg/kg·dw 으로, 평균농도 로 검토하였을 때, As 및 Zn은 감태, 모자반과 마찬가지로 20 mg/kg 이상을, Cd, Cu 및 Ni는 1~3 mg/kg의 범위를, 기타 중금속은 1 mg/kg 보다 낮은 농도를 보 였고, 중금속 이온 사이에서는 As>Zn>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb>Hg 순으로 나타났다.

본 연구의 톳 중의 중금속 농도를 국내외 타 지역에서의 톳에서 중금속 평균농 도와 비교하면(Table 7), Hwang 등<sup>21)</sup>의 한국 연안에서의 Cd, Hg 및 Pb 보다는 다 소 높은 농도를 보였으나 Kim 등<sup>39)</sup> 및 Sun 등<sup>38)</sup>이 연구한 톳에서의 중금속 농도보 다는 매우 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다.

우뭇가사리(*Gelidium amansii*)는 하수처리장 방류수 배출지역 3개 지점(S-3, S-6, S-7) 및 대조지역 2개 지점(S-10, S-12)에서만 채취되었으며 육상양식장 배 출지역에서는 채취되지 않았다. 채취지점에서 측정된 중금속의 농도를 Fig. 6에 나 타내었다.

우뭇가사리 중에 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 As 3.91~ 9.23(6.02±2.12) mg/kg·dw, Cd 1.15~1.74(1.46±0.22) mg/kg·dw, Cr 1.70~ 2.08(1.88±0.16) mg/kg·dw, Cu 3.86~11.31(6.66±2.81) mg/kg·dw, Hg 0.03~

- 22 -
0.06(0.05±0.01) mg/kg·dw, Ni 1.42~4.69(3.36±1.21) mg/kg·dw, Pb 0.23~ 1.83(0.98±0.68) mg/kg·dw, Zn 18.65~45.57(33.07±11.82) mg/kg·dw 으로, 평균농 도로 검토하였을 때, Zn은 감태와 마찬가지로 30 mg/kg 이상의 매우 높은 농도 를 보였으나 As는 다른 해조류(20 mg/kg 이상)와는 달리 6.02 mg/kg으로 Cu(6.66 mg/kg)보다 낮은 농도를 보였으며, Ni는 3.36 mg/kg으로 Cd보다 높은 농도를 보였고, 중금속이온 사이에서는 Zn>Cu>As>Ni>Cd>Cr>Pb>Hg 순으로 나타났다.

채취지점의 특성(하수처리장 배출구 지역 및 대조지역)에 따른 우뭇가사리 중 의 중금속의 농도범위(평균±표준편차)를 Table 9에 나타내었다. 평균농도로 검토 한 결과, Zn을 제외한 모든 중금속에 대해 하수처리장 배출구 지역이 대조지역 보다 높은 농도를 보였다. 즉, 하수처리장 배출구 지역은 대조지역과 비교하였을 때, As 1.48배, Cd 1.13배, Cr 1.07배, Cu 1.60배, Hg 1.67배, Ni 1.72배, Pb 4.58배 로 대부분 하수처리장 방류수의 배출해역이 대조지역보다 비교적 높은 중금속 농도를 보였고 특히 Pb의 경우가 약 5배 높은 농도를 보였다. 그러나 Zn은 오히 려 0.62배 낮은 농도를 보였는데 이는 명확하지는 않으나 대조지역의 인위적 오 염원보다는 자연적인 Zn 광물 함량이 높은 지질학적 환경에 기인하는 것으로 판 단된다.

본 연구결과를 국내외 타 지역 연안에서 채취한 우뭇가사리 중의 중금속 농도와 비교하고자 하였으나 이에 대한 연구결과가 없어 우뭇가사리와 같은 홍조류와 비 교하였다(Table 7). As(6.02 mg/kg)는 Yang 등<sup>24)</sup>에 의한 국내 서해안 연안의 홍 조류인 김(*Porphyta sp.*)(21.5 mg/kg)보다는 0.28배 낮은 농도를 보였으며, Cd(1.49 mg/kg)는 Sun 등<sup>38)</sup>의 홍조류(*Gracilaria lemaneiformis, Gracilaria chouae*)의 연구결과(0.6~1.1 mg/kg)보다는 높은 농도를 보였으나, Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과(1.55 mg/kg), Mok 등<sup>20)</sup>에 의한 국내 연안역에서의 김의 연구결과(1.60 mg/kg), Kim 등<sup>39)</sup>에 의한 국내 동해안 연안에서의 붉은털(*Erythrocladia cornea*) 의 연구결과(4.68 mg/kg) 보다는 낮은 농도를 보였다. Cr(1.88 mg/kg)은 Yang 등 <sup>24)</sup>의 연구결과(0.53 mg/kg) 및 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과(0.70 mg/kg) 보다는 높은 농 도를 보였으나 Kim 등<sup>39)</sup>의 연구결과(14.98 mg/kg) 및 Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과(3.6~ 5.6 mg/kg) 보다는 매우 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. Cu(6.66 mg/kg)는



- 23 -

Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과(6.23 mg/kg) 보다는 약간 높았으나 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과 11.02 mg/kg, Kim 등<sup>39)</sup>의 연구결과(31.74 mg/kg) 및 Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과[6.5~ 17.8(평균 12.2) mg/kg] 보다는 매우 낮은 농도를 보였다. Hg(0.05 mg/kg)은 Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과(0.006 mg/kg) 및 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과(0.01 mg/kg)보다는 높은 농도를 보였으며, Ni(3.36 mg/kg) 및 Pb(0.98 mg/kg)은 Yang 등<sup>24)</sup>의 연구결과(각 각 0.40, 0.24 mg/kg) 및 Mok 등<sup>20)</sup>의 연구결과(각각 0.54, 0.31) mg/kg)보다는 높은 농도를 보였으나 Sun 등<sup>38)</sup>의 연구결과(각각 13.4~19.1, 2.6~5.6 mg/kg) 보다는 낮은 농도를 보였다. Zn(33.07 mg/kg)은 국내외 모든 타지역의 연구결과(37.6~ 288.61 mg/kg)보다 낮은 농도를 보였다.

청각(*Codium fragile*)은 육상양식장 배출구 2개지점에서 3회(S-1지점 2회, S-4 지점 1회) 채취되었고, 대조지역 2개지점(S-10, S-12)에서 각각 1회 채취되었으며, 하수처리장 배출구 지역에서는 채취되지 않았다. 각 채취지점에서 측정된 중금속 의 농도를 Fig. 7에 나타내었다.

청각 중에 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 As 16.12~ 37.78(24.62±7.65) mg/kg·dw, Cd 0.32~0.62(0.42±0.13) mg/kg·dw, Cr 0.55~ 1.72(1.31±0.5) mg/kg·dw, Cu 2.02~6.89(4.87±2.45) mg/kg·dw, Hg 0.00~ 0.02(0.01±0.01) mg/kg·dw, Ni 1.08~3.41(2.48±1.01) mg/kg·dw, Pb 0.26~ 0.64(0.43±0.16) mg/kg·dw, Zn 12.2~33.02(22.21±7.9) mg/kg·dw 으로, 평균농도 로 검토하였을 때, As 및 Zn은 감태, 모자반 및 톳과 마찬가지로 20 mg/kg 이 상을, Cr, Cu 및 Ni는 1~5 mg/kg의 범위를, 기타 중금속은 1 mg/kg 보다 낮 은 농도를 보였고, 중금속 이온 사이에서는 As>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd>Hg 순 으로 나타났다.

채취지점의 특성(육상양식장 배출구 지역 및 대조지역)에 따른 청각 중의 중금 속의 농도범위(평균±표준편차)를 Table 10에 나타내었다. 평균농도로 검토한 결 과, As, Cd, Cu 및 Ni은 전자에서, Cr, Pb 및 Zn는 후자에서 그리고 Hg은 동일 한 농도를 나타내었다. 즉, 육상양식장 배출구 지역은 대조지역과 비교하였을 때, As 1.43배, Cd 1.25배, Cr 0.73배, Cu 1.22배, Hg 1.00배, Ni 1.73배, Pb 0.80배, Zn 0.78배를 보였다. Cr, Pb 및 Zn는 대조지역에서 높은 농도를 보였는데, 이는 명확하지는 않으나 대조지역의 인위적 오염원보다는 자연적인 지질학적인 환경



에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구결과를 국내외 타 지역 연안에서 채취한 청각 중의 중금속 농도와 비교 하고자 하였으나 이에 대한 연구결과가 없어 청각과 같은 녹조류와 평균농도로 비 교하였다(Table 7). 본 연구결과(Cd 0.42, Cr 1.31, Cu 4.87, Hg 0.01, Ni 2.48, Pb 0.43, Zn 22.21 mg/kg)는 Hwang 등<sup>21)</sup>에 의한 국내 연안의 파래(*Enteromorpha sp.*) 중의 중금속 농도(Cd 1.2955, Hg 0.0055, Pb 0.0528 mg/kg), Mok 등<sup>20)</sup>에 의한 국내 연안역에서의 파래(*Enteromorpha sp.*)의 연구결과(Cd 0.72, Cr 1.54, Cu 6.82, Hg 0.01, Ni 2.95, Pb 1.39, Zn 29.30 mg/kg), Kim 등<sup>39)</sup>에 의한 국내 동해안 연안의 구명갈파래(*Ulva pertusa*) 및 납작파래(*Enteromorpha compressa*)의 연구결과(Cd 2.25~3.15, Cr 13.41~13.63, Cu 50.74~51.70, Pb 1.61~1.90, Zn 185.91~432.10 mg/kg), Sun 등<sup>38)</sup>에 의한 중국 관동연안의 따갈파래(*Ulva fasciata*)의 연구결과(Cd 1.0, Cr 4.4, Cu 19.8, Ni 24.3, Pb 10.3, Zn 55.8 mg/kg ) 등과 비교하였을 때 Hwang 등<sup>21)</sup>의 Hg 농도를 제외한 모든 중금속에서 매우 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다.

본 연구에서 해조류의 종에 따라 중금속 함량 차이를 보이고 있는데, 이는 각 해조류의 중금속 축적 대사능력, 생육시기, 해수 및 퇴적물 중의 중금속 오염 현 황 등의 서식지 환경 등 다양한 요인에 기인하는 것으로 사료되며,<sup>22)</sup> 향 후 계속 적인 연구수행을 통해 자료수집이 필요하다





Fig. 4. Concentrations of heavy metals in *Sargassum fulvellum* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.



Fig. 5. Concentrations of heavy metals in *Hizikia fusiforme* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.





Fig. 6. Concentrations of heavy metals in *Gelidium amansii* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.



Fig. 7. Concentrations of heavy metals in *Codium fragilei* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.



Sampling	No of		Concentrations of heavy metals (mg/kg·dw), range(mean±SD)									
sites	samples	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn			
EDA of LFFs <sup>1</sup>	3	23.06~25.31 (24.56±7.92)	0.89~1.44 (1.26±0.34)	0.43~0.71 (0.52±0.20)	4.81~9.67 (8.05±2.93)	0.04~0.14 (0.10±0.06)	0.85~1.86 (1.18±0.61)	0.82~1.09 (1.00±0.77)	23.02~25.88 (24.93±2.99)			
Reference sites <sup>2</sup>	3	11.81~29.24 (20.71±8.72)	0.71~1.63 (1.19±0.46)	0.65~1.65 (1.17±0.50)	3.80~4.97 (4.22±0.65)	0.03~0.07 (0.05±0.02)	0.56~0.68 (0.61±0.07)	0.59~1.60 (1.05±0.51)	13.81~28.03 (21.90±7.31)			

Table 8. Comparison of heavy metal concentrations in Sargassum fulvellum with the characteristics of sampling sites

 $^1\!Effluent$  discharge area of land fishing farms (S-1, S-4(2));  $^2\!S-9,$  S-11 and S-12.

Table 9.	Comparison	of l	neavy m	netal	concentrations	in	Gelidium	amansii	with	the	characteristics	of	sampling	sites
----------	------------	------	---------	-------	----------------	----	----------	---------	------	-----	-----------------	----	----------	-------

Sampling	No of	Concentrations of heavy metals (mg/kg·dw), range(mean±SD)									
sites	samples	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
EDA of STPs <sup>1</sup>	3	4.62~9.23 (6.92±2.31)	1.39~1.74 (1.53±0.18)	1.70~2.08 (1.93±0.20)	5.41~11.31 (7.84±3.08)	0.04~0.06 (0.05±0.02)	3.65~4.69 (4.04±0.56)	0.97~1.83 (1.42±0.43)	18.65~38.91 (26.65±10.79)		
Reference sites <sup>2</sup>	2	3.91~5.41 (4.66±1.06)	1.15~1.57 (1.36±0.30)	1.77~1.83 (1.80±0.04)	3.86~5.92 (4.89±1.46)	0.03~0.04 (0.03±0.01)	1.42~3.26 (2.34±1.30)	0.23~0.40 (0.31±0.11)	39.84~45.57 (42.71±4.05)		

 $^1\!Effluent$  discharge area of sewage treatment plants (S-3, S-6, S-7);  $^2\!S\text{--}10$  and S-12.



Sampling	No of	Concentrations of heavy metals (mg/kg·dw), range(mean±SD)									
sites	samples	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
EDA of LFFs <sup>1</sup>	3	22.41~30.78 (27.99±7.92)	0.37~0.62 (0.45±0.17)	0.55~1.38 (1.19±0.63)	2.02~6.89 (5.26±3.30)	$0.01 \sim 0.01$ (0.01±0.00)	2.13~3.41 (2.98±0.84)	0.26~0.46 (0.39±0.14)	12.20~23.85 (19.97±7.11)		
Reference sites <sup>2</sup>	2	16.12~23.00 (19.56±4.87)	0.32~0.40 (0.36±0.06)	$1.52 \sim 1.72$ (1.62±0.14)	3.53~5.04 (4.28±1.06)	0.00~0.02 (0.01±0.01)	1.08~2.37 (1.72±0.91)	0.34~0.64 (0.49±0.21)	$\begin{array}{c} 18.12{\sim}33.02 \\ (25.57{\pm}10.54) \end{array}$		

Table 10. Comparison of heavy metal concentrations in Codium fragile with the characteristics of sampling sites

 $^{1}\!Effluent$  discharge area of land fishing farms (S-1(2), S-4);  $^{2}\!S\text{--}10$  and S-12.



3) 해조류간 중금속 농도 비교

(1) 조사지점의 해조류간 중금속 농도 비교

본 연구의 각 조사지점은 해조류의 서식환경이 다르므로 해조류의 특성 및 서 식환경에 따라 해조류는 중금속 농도에 차이를 보일 것으로 사료 되어, 2종류 이 상의 해조류가 채취된 9개 지점(S-1, S-3, S-6, S-7, S-9~S-12)에서 해조류간 의 중금속 농도를 비교한 결과를 Fig. 8 ~ Fig. 16에 나타내었으며, 각 조사지점 에서 채취한 해조류 중 고농도로 존재하는 중금속을 정리하여 Table 11에 나타 내었다.

Fig. 8은 육상양식장 배출구 S-1 지점에서 채취한 감태(*Ecklonia cava*), 모자 반(*Sargassum fulvellum*) 및 청각(*Codium fragile*)의 중금속 함량을 평균농도 (mg/kg)로 비교한 것으로, As는 청각(30.78)>감태(25.02)>모자반(23.06), Cd는 감 태(0.96)>모자반(0.89)>청각(0.37), Cr은 청각(1.38)>모자반(0.71), 감태(0.67), Cu 는 청각(6.89)>모자반(4.81)>감태(3.83), Hg는 감태(0.06)>모자반(0.04)>청각 (0.01), Ni는 청각(3.41)>모자반(1.86)>감태(0.55), Pb는 모자반(0.86)>청각(0.46), 감태(0.43), Zn은 감태(31.79)>청각(23.85), 모자반(23.02) 의 순으로, 감태는 Cd, Hg, Zn에서, 모자반은 Pb에서 그리고 청각은 As, Cr, Cu 및 Ni에서 가장 높은 농도를 함유하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 9는 하수처리장 배출구 S-3 지점에서 채취한 감태 및 우뭇가사리 (*Gelidium amansii*)의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 감태(30.58)>우뭇가사리(6.92), Cd는 감태(7.05)>우뭇가사리(1.74), Cr은 감태 (0.26)<우뭇가사리(2.08), Cu는 감태(6.82)<우뭇가사리(11.31), Hg는 감태(0.15)> 우뭇가사리(0.06), Ni는 감태(0.58)<우뭇가사리(4.69), Pb는 감태(0.35)>우뭇가사리 (0.97), Zn은 감태(25.36)>우뭇가사리(22.37) 으로, 감태는 As, Cd, Hg 및 Zn에서, 우뭇가시리는 Cr, Cu, Ni 및 Pb 에서 높은 농도로 함유함을 알 수 있었다.

Fig. 10은 육상양식장 배출구 S-4 지점에서 채취한 감태, 모자반 및 청각의 중



금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 감태(36.88)>모자반 (25.31)>청각(22.41), Cd는 감태(4.47)>모자반(1.44)>청각(0.62), Cr은 청각(0.55)> 모자반(0.43)>감태(0.34), Cu는 모자반(9.67)>감태(5.52)>청각(2.02)>, Hg는 감태 (0.16), 모자반(0.14)>청각(0.01), Ni는 청각(2.13)>모자반(0.85), 감태(0.81), Pb는 모자반(1.09)>감태(0.26), 청각(0.26), Zn은 감태(39.87)>모자반(25.88)>청각(12.20) 의 순으로, 감태는 As, Cd, Hg 및 Zn에서, 모자반은 Cu 및 Pb에서 그리고 청각 은 Cr 및 Ni에서 가장 높은 농도를 함유하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 이러 한 결과는 육상양식장 배출구 지역인 S-1과 비교하여 같은 해조류가 채취되었지 만 As과 Cu는 다른 해조류에서 가장 높은 농도를 보임을 알 수 있었다. 즉, S-1 지점에서는 As 및 Cu는 청각에서 가장 높은 농도를 보임을 알 수 있었다. 즉, S-1

Fig. 11 및 Fig. 12는 각각 하수처리장 배출구 지역 S-6 및 S-7 지점에서 채 취한 감태 및 우뭇가사리의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 각각 감태(30.90)>우뭇가사리(9.23), 감태(20.39)>우뭇가사리(4.62), Cd는 각 각 감태(5.39)>우뭇가사리(1.46), 감태(6.43)>우뭇가사리(1.39), Cr은 각각 감태 (0.63)<우뭇가사리(2.0), 감태(0.37)<우뭇가사리(1.70), Cu는 각각 감태(7.92)>우뭇 가사리(6.80), 감태(6.56)>우뭇가사리(5.41), Hg는 각각 감태(0.13)>우뭇가사리 (0.04), 감태(0.15)>우뭇가사리(0.06), Ni는 각각 감태(1.96)<우뭇가사리(3.80), 감태 (1.93)<우뭇가사리(3.65), Pb은 각각 감태(0.82)<우뭇가사리(1.83), 감태(0.82)<우 뭇가사리(1.46), Zn은 각각 감태(44.48)>우뭇가사리(38.91), 감태(34.57)>우뭇가사 리(18.65) 으로, 각 지점에서 측정된 중금속 농도는 다르지만 감태는 As, Cd, Cu, Hg 및 Zn에서, 우뭇가사리는 Cr, Ni 및 Pb에서 높은 농도를 보임을 알 수 있었 다. 이를 지점은 다르지만 하수처리장 배출구 S-3지점에서 채취한 감태 및 우뭇 가사리와 비교하면 Cu는 S-3지점에서는 우뭇가사리에서 높은 농도를 보였지만 S-6 및 S-7 지점에서는 감태에서 높은 농도를 보였다.



Fig. 13은 대조지역 S-9 지점에서 채취한 감태 및 모자반의 중금속 함량을 평 균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 감태(30.58)>모자반(21.10), Cd는 감태 (3.19)>모자반(1.63), Cr은 감태(0.59)<모자반(0.65), Cu는 감태(4.53)>모자반 (3.89), Hg는 감태(0.14)>모자반(0.07), Ni는 감태(1.16)>모자반(0.58), Pb는 감태 (0.44)<모자반(0.59), Zn은 감태(39.42)>모자반(13.81)으로, Cr 및 Pb를 제외한 중 금속에서 감태가 높은 농도로 함유하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 14는 대조지역 S-10 지점에서 채취한 감태, 우뭇가시리, 청각 및 톳의 중 금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 감태(26.31)>톳(22.67)>청 각(16.12)>우뭇가사리(3.91), Cd는 감태(2.07)>톳(1.84)>우뭇가사리(1.57)>청각 (0.40), Cr은 우뭇가사리(1.77), 청각(1.52)>감태(0.33)>톳(0.27), Cu는 우뭇가사리 (3.86), 청각(3.53)>감태(3.37)>톳(3.23), Hg는 감태(0.07)>톳(0.04)>우뭇가사리 (0.03)>청각(0.00), Ni는 우뭇가사리(1.42)>청각(1.08)>톳(0.50)>감태(0.38), Pb는 청각(0.34)>우뭇가사리(0.23), 감태(0.22), 톳(0.20), Zn은 우뭇가사리(39.84)>청각 (33.02)>톳(26.30)>감태(25.44) 의 순으로, 감태는 As, Cd 및 Hg에서, 우뭇가사리 는 Cr, Cu, Ni 및 Zn에서, 청각은 Pb에서 가장 높은 농도를 함유하고 있었으며, 또한 청각은 Cr 및 Cu도 비교적 높은 농도를 함유하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 15는 대조지역 S-11 지점에서 채취한 감태 및 모자반의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 감태(25.45)<모자반(29.24), Cd는 감태 (1.85)>모자반(1.23), Cr은 감태(0.56)<모자반(1.23), Cu는 감태(3.89)≥모자반 (3.80), Hg는 감태(0.08)>모자반(0.04), Ni는 감태(0.66)≒모자반(0.68), Pb는 감태 (0.42)<모자반(1.60), Zn은 감태(26.46)<모자반(28.03) 으로 감태는 Cd 및 Hg에서, 모자반은 As, Cr, Pb 및 Zn에서 높은 농도로, Cu 및 Ni는 비숫한 농도로 함유하 고 있었다. 이러한 결과는 대조지역 S-9지점에서도 감태와 모자반이 채취되었지 만 S-9 지점에서와 달리 As와 Zn은 모자반에서 높은 농도로 검출되었고, Ni은 감태와 모자반에서 유사한 농도로 함유하고 있었다.

Fig. 16은 대조지역 S-12 지점에서 채취한 감태, 모자반, 우뭇가시리, 청각 및 톳의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, As는 톳(25.86), 감태



(24.64)>청각(23.00)>모자반(11.81)>우뭇가사리(5.41), Cd는 우뭇가사리(1.15), 톳 (1.14)>감태(0.91)>모자반(0.71)>청각(0.32), Cr은 우뭇가사리(1.83), 청각(1.72), 모 자반(1.65)>톳(0.57)>감태(0.46), Cu는 우뭇가사리(5.92)>청각(5.04), 모자반(4.97)> 감태(3.10)>톳(2.06), Hg는 감태(0.06)>우뭇가사리(0.04)>모자반(0.03)>청각(0.02), 톳(0.02), Ni는 우뭇가사리(3.26)>청각(2.37)>톳(1.77)>감태(0.83)>모자반(0.56), Pb 는 모자반(0.97)>청각(0.64)>우뭇가사리(0.40)>감태(0.37)>톳(0.17), Zn은 우뭇가 사리(45.57)>감태(25.02)>모자반(23.84)>청각(18.12)>톳(15.95) 의 순으로, 감태는 As와 Hg에서, 모자반은 Cr 및 Pb에서, 우뭇가사리는 Cd, Cr, Cu, Ni 및 Zn에서, 청각은 Cr 및 Cu에서, 톳은 As 및 Cd에서 높은 농도로 함유하고 있음을 알 수 있었다.

본 연구결과로부터 채취지점의 특성에 따라 채취되는 해조류의 종류에도 큰 차이를 보였으며, 채취지점의 특성에 따라 높은 농도로 존재하는 중금속의 종류 에도 큰 차이를 보였으나 대체적으로 모든 지점에서 감태는 As, Cd 및 Hg에서, 모자반은 Pb에서, 우뭇가사리는 Cr과 Ni에서, 청각은 Cr과 Cu에서 높은 농도로 존재하였으며, 톳은 대조지역에서 As와 Cd가 높은 농도로 존재함을 알 수 있었 다. 그리고 Zn은 채취지점의 환경에 따라 감태 또는 우뭇가사리에서 높은 농도 로 함유하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 해조류의 종류에 따른 중금속 농도에 차이를 보이는 것은 명확히 설명은 어려우나 채취한 지점에서의 물리화학적 환 경 뿐만 아니라 해조류의 크기 및 구조적 특성 등 다양한 요인에 기인하는 것으 로 사료되며,<sup>40</sup> 추후 이에 대한 계속적인 연구가 필요하다고 판단된다.





Fig. 8. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava*, *Sargassum fulvellum*, and *Codium fragile* collected at sampling site S-1 of this study.



Fig. 9. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Gelidium amansii* collected at sampling site S-3 of this study.



Fig. 10. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava, Sargassum fulvellum,* and *Codium fragile* collected at sampling site S-4 of this study.



Fig. 11. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Gelidium amansii* collected at sampling site S-6 of this study.





Fig. 12. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Gelidium amansii* collected at sampling site S-7 of this study.



Fig. 13. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Sargassum fulvellum* collected at sampling site S-9 of this study.





Fig. 14. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava*, *Gelidium amansii*, *Codium fragile*, and *Hizikia fusiforme* collected at sampling site S-10 of this study.



Fig. 15. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava* and *Sargassum fulvellum* collected at sampling site S-11 of this study.





Fig. 16. Comparison of heavy metal concentration in *Ecklonia Cava*, *Gelidium amansii*, *Sargassum fulvellum*, *Codium fragile*, and *Hizikia fusiforme* collected at sampling site S-12 of this study.



		Seaweed								
Sampking	site	Ecklonia cava	Sargassum fulvellum	Hizikia fusiforme	Gelidium amansii	Codium fragile				
	S-1	S-1 Cd, Hg, Zn		$NC^3$	NC	As, Cr, Cu, Ni				
EDA-LFFS <sup>*</sup>	S-4	As. Cd, Hg, Zn	Cu, Pb	NC	NC	Cr, Ni				
	S-3	As. Cd, Hg, Zn	NC	NC	Cr, Cu, Ni, Pb	NC				
$EDA-STPs^2$	S-6	As. Cd, Cu, Hg, Zn	NC	NC	Cr, Ni, Pb	NC				
	S-7	As. Cd, Cu, Hg, Zn	NC	NC	Cr, Ni, Pb	NC				
	S-9	As. Cd, Cu, Hg, Ni, Zn	Cr, Pb	NC	NC	NC				
	S-10	As. Cd, Hg	NC	_	Cr <sup>4</sup> , Cu <sup>4</sup> , Ni, Zn	Cr <sup>4</sup> , Cu <sup>4</sup> , Pb				
Reference area	S-11	Cd, Cu <sup>4</sup> , Hg, Ni <sup>4</sup>	As, Cr, Cu <sup>4</sup> , Ni <sup>4</sup> , Pb, Zn	NC	NC	NC				
	S-12	As <sup>4</sup> , Hg	Cr <sup>4</sup> , Pb	$As^4$ , $Cd^4$	Cd <sup>4</sup> , Cr <sup>4</sup> , Cu <sup>4</sup> , Ni, Zn	Cr <sup>4</sup> , Cu <sup>4</sup>				

Table 11. Comparison of seaweeds with high heavy metal concentrations among those collected with the characteristics of sampling site in this study

<sup>1</sup>Effluent discharge area of land fishing farms; <sup>2</sup>Effluent discharge area of sewage treatment plants; seaweeds were not collected; <sup>4</sup>contains a similar heavy metal concentration in different seaweeds.



(2) 해조류의 분류에 따른 중금속 농도 비교

해조류의 세포벽은 중금속을 흡착할 수 있는 다양한 종류의 다당류로 구성되 어 있고(Kuyucak and Volesky, 1989)<sup>16)</sup> 이들 다당류의 함량 및 조성차이에 따라 해조류 종간 중금속 농축 정도는 크게 차이를 보이며(Lobban and Harrison, 1994; Burtin, 2003; Bocanegra 등., 2009),<sup>41~43)</sup> 또한 구성 성분 중 카르복실기나 황산기를 가진 다당류는 해수 중의 중금속 이온을 선택적으로 흡착하는 것으로 알려져 있다(Bocanegra 등., 2009; Lorrea-Martin 등., 2010).<sup>43,44)</sup> 해수 중 중금속 의 1차적 농축은 플랑크톤과 해조류에서 이루어지고 있으므로 생물학적 농축현 상을 통하여 해조류를 섭취하는 사람에게까지 심각한 영향을 미칠 가능성이 매 우 높은 것으로 알려져 있다(Ryu, 2014).<sup>13)</sup> 또한, 해조류는 개체의 크기가 클 뿐 아니라 군락을 이루고 있어 1차 생산자로서의 해조류에 들어 있는 중금속의 농 도를 조사하는 것은 중금속의 환경오염을 알아 볼 수 있는 좋은 방법으로써 제 주연안 수산물 안전관리를 위하여 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다. 중금속 흡착능을 가지고 있는 해조류는 크게 갈조류, 홍조류, 녹조류 등으로 분 류되며(Kim 등., 2003; Sun 등., 2019),<sup>39,38)</sup> 해조류의 분류에 따라 중금속 농도는 차이가 있을 것으로 사료되어 본 연구에서 채취한 해조류를 갈조류(감태, 모자반, 톳), 녹조류(청각), 홍조류(우뭇가사리)로 분류하여 각 해조류 중의 중금속 농도 를 비교한 결과를 Table 12에 나타내었다.

중금속의 농도를 평균±표준편차로 표시하면, 갈조류의 경우, As 26.31±6.45 mg/kg, Cd 2.26±1.9 mg/kg, Cr 0.56±0.35 mg/kg, Cu 4.91±2.17 mg/kg, Hg 0.09±0.05 mg/kg, Ni 0.86±0.56 mg/kg, Pb 0.54±0.43 mg/kg, Zn 30.06±10.27 mg/kg으로 평균농도로 비교하면, Zn>As>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb>Hg 순이었으며, 녹조류는 As 24.62±7.65 mg/kg, Cd 0.42±0.13 mg/kg, Cr 1.31±0.5 mg/kg, Cu 4.87±2.45 mg/kg, Hg 0.01±0.01 mg/kg, Ni 2.48±1.01 mg/kg, Pb 0.43±0.16 mg/kg, Zn 22.21±7.9 mg/kg으로, 중금속 사이에서는 As>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd>Hg 순이며, 홍조류는 As 6.02±2.12 mg/kg, Cd



- 40 -

1.46±0.22 mg/kg, Cr 1.88±0.16 mg/kg, Cu 6.66±2.81 mg/kg, Hg 0.05±0.01 mg/kg, Ni 3.36±1.21 mg/kg, Pb 0.98±0.68 mg/kg, Zn 33.07±11.82 mg/kg으로 중금속 사이에서는 Zn>Cu>As>Ni>Cr>Cd>Pb>Hg 순으로 나타났다.

해조류의 분류에 따라 검출된 중금속 농도를 중금속별로 평균농도(mg/kg)로 살펴보면(Fig. 17), As는 갈조류(26.31), 녹조류(24.62)>홍조류(6.02), Cd는 갈조류 (2.26)>홍조류(1.46)>녹조류(0.42), Cr은 홍조류(1.88)>녹조류(1.31)>갈조류(0.56), Cu는 홍조류(6.66)>갈조류(4.91), 녹조류(4.87), Hg는 갈조류(0.09)>홍조류(0.05)> 녹조류(0.01), Ni는 홍조류(3.36)>녹조류(2.48)>갈조류(0.86), Pb는 홍조류(0.98)> 갈조류(0.54)>녹조류(0.43), Zn은 홍조류(33.07), 갈조류(33.06)>녹조류(22.21) 의 순으로 갈조류에서는 As, Cd, Hg 및 Zn에서, 홍조류에서는 Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn에서, 그리고 녹조류에서는 As 가 높은 농도로 나타났다. 이러한 결과는 갈조 류에서 Hg 함량이 높았다는 Hwang 등.(2007)<sup>21)</sup>의 보고, 갈조류에서는 Hg와 Cd 에서, 홍조류에서 Zn이 높았다는 Kim 등.(2005)<sup>45)</sup>의 보고와 일치하고 있다. 본 연구결과를 각 해조류별로 비교한 결과와 비교하면, 녹조류인 청각은 Cr과 Cu에 서 높은 농도를 보였으나 해조류의 분류에 따라서는 홍조류가 높은 농도를 보였 고, 갈조류인 모자반이 Pb에서 높은 농도를 보였으나 해조류의 분류에 따라서는 홍조류가 높은 농도를 보이는 등 다소 차이를 보임을 알 수 있었다. 이러한 차이 는 본 연구에서 채취된 녹조류 및 홍조류가 1종류만 채취되었고, 갈조류는 3종류 의 해조류가 채취되었기 때문이다.



Comple	No of	Heavy metals concentrations (mg/kg·dw), mean±SD									
Sample	Samples	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
Brown algae	26	26.31±6.45	2.26±1.9	0.56±0.35	4.91±2.17	0.09±0.05	0.86±0.56	0.54±0.43	30.06±10.27		
Green algae	5	24.62±7.65	0.42±0.13	1.31±0.5	4.87±2.45	$0.01 \pm 0.01$	2.48±1.01	0.43±0.16	22.21±7.9		
Red algae	5	6.02±2.12	$1.46 \pm 0.22$	1.88±0.16	6.66±2.81	0.05±0.01	3.36±1.21	0.98±0.68	33.07±11.82		

Table 12. Comparison of heavy metal concentration in brown algae, green algae and red alage with their classification of seaweeds collected in this study





Fig. 17. Comparison of mean heavy metal concentration in brown algae, green algae and red algae with their classification of seaweeds collected in this study.



## 2. 패류 중 중금속

1) 패류(근육부) 중 중금속 농도

본 연구에서 채취된 패류는 소라(*Batillus cornutus*) 및 보말고등(*Omphalius rusticus*)이며, 소라는 모든 지점에서 채취되었으며, 육상양식장 배출구 지역 3개 지점(S-1, S-5, S-8) 및 대조지역 3개 지점(S-9, S-11, S-12)에서 2회씩 채취되 었고, 그 외 지점에서는 1회 채취되었다. 보말고등은 6개 지점에서 채취되었으며, 육상양식장 배출구 지역 4개 지점(S-5지점은 2회, 그 외 지역은 1회)에서는 모두 채취되었으며, 하수처리장 배출구 지역 및 대조지역에서는 각각 S-1, S-10 지점 에서 1회 채취되었다.

패류 중의 중금속 농도는 근육부(muscle portion)와 내장부(internal organ portion) 으로 구분하여 분석하였고, 생물중량(wet weight, ww)당 중금속 농도로 나타내었다.

소라(*Batillus cornutus*) 근육부에 대해 각 지점에서 중금속의 농도 및 각 중금 속의 평균농도를 각각 Fig. 18 및 Fig. 19에 나타내었다.

소라 근육부에 대해 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 Fig. 18과 같 이 As 2.92~6.61(4.25±1.46) mg/kg·wet weight(ww), Cd 0.01~0.08(0.03±0.02) mg/kg·ww, Cr 0.05~0.34(0.13±0.1) mg/kg·ww, Cu 2.66~6.63(4.70±1.30) mg/kg·ww, Hg 0.01~0.06(0.02±0.02) mg/kg·ww, Ni 0.03~0.15(0.08±0.05) mg/kg·ww, Pb 0.01~0.05(0.02±0.01) mg/kg·ww, Zn 10.23~18.08(14.49±2.24) mg/kg·ww 으로, 평균농도로 검토하였을 때, Zn은 14.40 mg/kg·ww으로 가장 높은 농도를 보였으며, Cu와 As는 각각 4.70 mg/kg·ww, 4.25 mg/kg·ww의 농 도를, 그 외의 중금속은 0.02~0.13 mg/kg·ww의 농도범위를 보였으며, 중금속 이온사이에서는 Zn>Cu>As>Cr>Ni>Cd>Pb, Hg의 순으로(Fig. 19), 해조류에서 와 달리 Cu가 As보다 높은 농도를 그리고 Cd는 대체적으로 낮은 농도를 그리고 Cr은 높은 농도를 보임을 알 수 있었다.



중금속의 지점별에 따른 농도를 살펴 보면, As는 S-3, S-4, S-8, S-10에서 5.5 mg/kg·ww 이상을, Cr은 S-5 지점에서 0.34 mg/kg·ww, Cu는 S-4와 S-8에서 6 mg/kg·ww 이상을, Hg는 S-8에서 0.06 mg/kg·ww, Ni는 S-5 및 S-12에서 0.15 mg/kg·ww, Zn은 S-3, S-6, S-7에서 17 mg/kg·ww 이상을 보이는 등 해당 중 금속은 다른 지점에 비해 다소 높은 농도를 보이는데, 이는 채취지점의 물리화학 적 및 지질학적 환경 그리고 각 지점에 서식하고 있는 소라의 생물학적 환경 등 복합적인 요인에 기인하는 것으로 판단된다.

채취지점의 특성(육상양식장 배출구 지역, 하수처리장 배출구 지역 및 대조지역) 에 따른 소라 근육부 중의 중금속의 농도범위(평균±표준편차)를 Table 13에 나타 내었다. Table 13에와 같이 채취지점의 특성에 따른 중금속 농도의 큰 특이성은 보 이지 않음을 알 수 있었다. 육상양식장 배출구 지역의 중금속을 하수처리장 배출구 지역 및 대조지역과 평균농도로 비교하였을 때, As는 각각 1.05배, 1.31배, Cd는 각 각 0.5배, 0.5배, Cr은 각각 1.75배, 1.08배, Cu는 각각 1.10배, 1.23배, Hg는 각각 3 배, 1.5배, Ni는 각각 0.78배, 0.70배, Pb는 각각 0.67배, 0.67배, Zn은 각각 0.80배, 0.92배 농도를 보였다. 즉, 육상양식장 배출구 지역은 As, Cr, Cu 및 Hg에서, 하수 처리장 배출구 지역은 As, Cd, Ni, Pb 및 Zn에서 높은 농도를, 그리고 대조지역은 Cd, Cr, Ni 및 Pb에서 높은 농도를 보였다. 대조지역에서 중금속의 높은 농도는 지 질학적 환경 요인에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구결과를 Lee 등<sup>46)</sup>에 의한 시화호에서의 소라에서의 농도, Choi 등<sup>29)</sup>에 의한 국내 연안의 패류 가리비(*Patinopecten yessoensis*) 및 키조개(*Atrina pectinata*)에서의 농도, Mok 등<sup>47)</sup>에 의한 한국 연안의 소라에서의 농도 및 Cho 등<sup>3)</sup>에 의한 국내 통영 연안에서의 참굴(Crassostrea gigas)에서의 평균 농도와 비교한 결과를 Table 14에 나타내었다. As는 0.94배, Cu는 0.02~0.32배, Cr은 0.18~0.98배, Cu는 0.14~1.27배, Hg는 0.13~0.70배, Ni는 0.26~0.67배, Pb는 0.03~0.80배, Zn은 0.14~0.52배 등으로 Cu에 Mok 등<sup>47)</sup>의 연구결과를 제외하고 는 낮은 농도로 함유하고 있음을 알 수 있었다.





Fig. 18. Concentrations of heavy metals in muscle of *Batillus cornutus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.





Fig. 18, to be continued.





Fig. 19. Mean concentrations of heavy metals in muscle of *Batillus cornutus* collected in this study.



Sampling	No of samples	Concentrations of heavy metals (mg/kg), range(mean±SD)									
sites		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
EDA of LFFs <sup>1</sup>	7	4.00~6.01	0.02~0.03	0.05~0.34	4.17~6.63	0.01~0.06	0.03~0.15	0.01~0.03	10.23~14.69		
	1	$(4.73 \pm 1.46)$	(0.02±0.01)	$(0.14 \pm 0.14)$	$(5.17 \pm 1.24)$	(0.03±0.02)	(0.07±0.06)	(0.02±0.01)	(13.31±2.05)		
EDA of	4	3.09~6.61	$0.01 \sim 0.08$	0.06~0.1	$4.01 \sim 5.41$	$0.01 \sim 0.02$	$0.07 \sim 0.11$	$0.02 \sim 0.05$	13.6~18.08		
$STPs^2$	4	$(4.52 \pm 1.50)$	$(0.04 \pm 0.03)$	(0.08±0.02)	$(4.71 \pm 0.81)$	(0.01±0.01)	(0.09±0.02)	(0.03±0.01)	(16.55±2.01)		
Reference sites <sup>3</sup>	7	$2.92 \sim 5.88$	$0.02\!\sim\!0.05$	0.10~0.18	$2.66 \sim 5.50$	$0.01 \sim 0.02$	$0.07 \sim 0.15$	0.03~0.03	$13.53 \sim 15.42$		
	1	(3.61±1.43)	$(0.04 \pm 0.02)$	(0.13±0.09)	$(4.21 \pm 1.55)$	(0.02±0.01)	(0.10±0.05)	(0.03±0.01)	$(14.50 \pm 1.89)$		

Table 13. Comparison of heavy metal concentrations in muscle of *Batillus cornutus* with the characteristics of sampling sites

<sup>1</sup>Effluent discharge area of land fishing farms (S-1, S-4, S-5, S-8); <sup>2</sup>Effluent discharge area of sewage treatment plants (S-2, S-3, S-6, S-7); <sup>3</sup>S-9~S-12.



Challfigh	C		- Dof							
Sneimsn	Survey area	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Rel.
Batillus cornutus	Coast of	4.25	0.03	0.13	4.70	0.02	0.08	0.02	14.49	This study
Omphalius rusticus	Jeju Island	5.55	0.14	0.13	5.83	0.07	0.09	0.03	19.40	This study
Batillus cornutus	Shihwa lake	4.50	1.36	0.24	33.25	0.03	0.22	0.16	100.49	Lee at al. (2018)
Patinopecten yessoensis	17	-	0.435	-	—	0.008	-	0.025	_	Choi et al.
Atrina pectinata	Korean coast	_	0.890	_	_	0.007	-	0.086	_	(2017)
Batillus cornutus	Korean coast	_	0.093	0.132	3.709	_	0.114	0.200	27.858	Mok et al. (2010)
Crassostrea gigas	Coast of Tongyeong, Korea	_	0.49	0.73	_	0.078	0.64	0.70	_	Cho et al. (2009)

Table 14. Comparison of mean heavy metal concentrations in shellfishes of this study with those in domestic other area



보말고둥(*Omphalius rusticus*) 근육부에 대해 각 채취지점에서 측정된 중금속 의 농도 및 각 중금속의 평균농도를 각각 Fig. 20 및 Fig. 21에 나타내었다.

보말고등 근육부에 대해 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 Fig. 20 과 같이 As 3.86~7.87(5.55±1.83) mg/kg·ww, Cd 0.05~0.41(0.14±0.12) mg/kg·ww, Cr 0.05~0.21(0.13±0.06) mg/kg·ww, Cu 3.99~9.10(5.83±2.02) mg/kg·ww, Hg 0.01~0.31(0.07±0.11) mg/kg·ww, Ni 0.06~0.11(0.09±0.04) mg/kg·ww, Pb 0.02~0.04(0.03±0.02) mg/kg·ww, Zn 14.78~25.69(19.40±3.30) mg/kg·ww 으로, 평균농도로 검토하였을 때, Zn은 소라에서와 마찬가지로 19.40 mg/kg·ww으로 가장 높은 농도를 보였으며, Cu와 As는 각각 5.83 mg/kg·ww, 5.55 mg/kg·ww의 농도를, 그 외의 중금속은 0.03~0.14 mg/kg·ww의 농도범위 를 보였으며, 중금속 이온사이에서는 Zn>Cu>As>Cd, Cr>Ni>Hg>Pb의 순으로 (Fig. 21), 소라와는 일부 중금속에 대해 다른 농도 순위를 보였다.

중금속의 지점별에 따른 농도를 살펴 보면, As는 S-8에서 7.87 mg/kg·ww, Cd는 S-3 지점에서 0.41 mg/kg·ww, Cr은 S-1, S-4 및 S-5 지점에서 0.17 mg/kg·ww 이상을, Cu는 S-8에서 9.10 mg/kg·ww, Hg는 S-8에서 0.31 mg/kg·ww, Ni는 S-1 및 S-5에서 0.11 mg/kg·ww, Zn은 S-8에서 25.69 mg/kg·ww을 보이는 등 해당 중금속은 다른 지점에 비해 다소 높은 농도를 보 였다.

채취지점의 특성(육상양식장 배출구 지역, 하수처리장 배출구 지역 및 대조지역) 에 따른 소라 근육부 중의 중금속의 농도범위(평균±표준편차)를 Table 15에 나타 내었다. 평균농도로 비교하였을 때, 육상양식장 배출구 지역은 Cr, Cu, Ni 및 Zn에 서, 하수처리장 배출구 지역은 As, Cd, 및 Hg에서 높은 농도를 나타내었고, 대조지 역에서는 다른 지역에 비해 중간 또는 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다.





Fig. 20. Concentrations of heavy metals in muscle of *Omphalius rusticus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.



Fig. 21. Mean concentrations of heavy metals in muscle of *Omphalius rusticus* collected in this study.



Sampling sites	No of samples	Concentrations of heavy metals (mg/kg), range(mean±SD)										
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn			
EDA of LFFs <sup>1</sup>	5	3.86~7.87	0.05~0.14	0.05~0.21	3.99~9.1	0.01~0.31	0.08~0.11	0.02~0.04	$17.96 \sim 25.69$			
	5	(5.52±1.92)	(0.09±0.06)	(0.16±0.06)	(6.48±2.02)	$(0.07 \pm 0.14)$	(0.1±0.02)	(0.03±0.02)	(20.76±3.20)			
EDA of $STPs^2$	1	6.47	0.41	0.08	4.13	0.16	0.06	0.02	14.78			
Reference sites <sup>3</sup>	2	$3.22 \sim 7.14$	0.11~0.13	0.09~0.11	3.29~6.79	0.01~0.03	0.02~0.13	$0.01 \sim 0.04$	$17.29 \sim 19.36$			
		(5.18±2.77)	(0.12±0.01)	(0.10±0.01)	$(5.04 \pm 2.47)$	(0.02±0.01)	(0.08±0.08)	(0.03±0.02)	(18.33±1.46)			

Table 15. Comparison of heavy metal concentrations in muscle of Omphalius rusticus with the characteristics of sampling sites

<sup>1</sup>Effluent discharge area of land fishing farms (S-1, S-4, S-5, S-8); <sup>2</sup>Effluent discharge area of sewage treatment plants (S-3); <sup>3</sup>S-10.



2) 조사지역의 패류 근육부간 중금속 농도 비교

본 연구의 각 조사지점은 패류의 서식환경이 다르므로 패류의 특성 및 서식환 경에 따라 해조류는 중금속 농도에 차이를 보일 것으로 사료되어, 소라 및 보말 고등이 모두 채취된 6개 지점(S-1, S-3, S-4, S-5, S-8, S-10)에서 패류 근육부 간 중금속 농도를 비교한 결과를 Fig. 22 ~ Fig. 27에 나타내었다.

Fig. 22는 육상양식장 배출구 S-1 지점에서 채취한 소라(*Batillus cornutus*) 및 보말고등(*Omphalius rusticus*)의 근육부의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg·ww) 로 비교한 것으로, 보말고등은 Hg는 동일하나 나머지 중금속은 1.27~4.20배 높 은 농도로 함유함을 알 수 있었다.

Fig. 23은 하수처리장 배출구 S-3지점에서 채취한 소라 및 보말고등의 근육부 의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, 보말고등은 소라의 근육부 와 비교하여 Cd 5.13배, Hg 16배의 농도를 보였으나 나머지 중금속은 0.60~0.98 배로 오히려 소라의 근육부에서 높은 농도로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 24은 육상양식장 배출구 S-4지점에서 채취한 소라 및 보말고등의 근육부 의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, 보말고등은 As 0.64배, Cu 0.60배, Hg 1.0배를 제외하고는 1.6~7.0배 높은 농도를 함유하고 있었고, 육상양 식장 배출구 S-5지점에서 채취한 소라 및 보말고등의 근육부의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교하면(Fig. 25), 보말고등은 Cr 및 Hg 0.5배, Ni 0.73배를 제외하고는 1.35~2.67배 높은 농도를 함유하고 있었다.

Fig. 26은 육상양식장 배출구 S-8지점에서 채취한 소라 및 보말고등의 근육부 의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교한 것으로, 보말고등은 Cr 0.63배를 제 외하고는 1.42~5.17배 높은 농도를 함유하고 있었고, 대조지역 S-10지점에서 채 취한 소라 및 보말고등의 근육부의 중금속 함량을 평균농도(mg/kg)로 비교하면 (Fig. 27), As 0.88배, Cd 2.40배, Cr 1.0배, Cu 0.92배, Hg 1.0배, Ni 1,14배, Pb 1.0배, Zn 1.21배를 나타내었다.

본 연구결과로부터 하수처리장 배출구의 경우 Cd 및 Hg를 제외하고는 소라의



- 54 -

근육부가 보말고등의 근육부보다 높은 중금속을 함유하고 있었고, 육상양식장 배 출구의 경우 대체적으로 보말고등의 근육부가 소라에 비해 높은 중금속을 함유 하고 있으나 채취지점에 따라 높은 농도로 존재하고 있는 중금속에는 차이가 있 음을 알 수 있었고, 대조지역에서는 대체적으로 소라 및 보말고등이 유사한 농도 로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 차이는 채취한 지점에서의 물리화학 적 환경 뿐만 아니라 패류의 크기 및 구조적 특성 등 다양한 요인에 기인하는 것으로 사료된다.





Fig. 22. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-1 of this study.



Fig. 23. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-3 of this study.



Fig. 24. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-4 of this study.



Fig. 25. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-5 of this study.



Fig. 26. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-8 of this study.



Fig. 27. Comparison of heavy metal concentration in muscle of *Batillus cornutus* and *Omphalius rusticus* at sampling site S-10 of this study.
3) 패류(내장) 중 중금속 농도

하천이나 해수에 유입된 중금속을 포함한 오염물질은 희석, 확산, 분해 등으로 점차 감소되지만 이와는 반대로 식품 또는 어패류에 있어서는 먹이연쇄 과정을 통하여 체내에 생물농축이 되고 있어, 오염의 상태가 인체에까지 위해를 미치므 로 국민보건상 사회적 문제가 되고 있다.<sup>12)</sup> 한국인의 높은 패류 섭취율에 따른 중금속의 노출 우려는 지속적으로 증가하고 있는 실정이고 패류는 일반적으로 섭취하는 근육과 내장으로 구성되어 있고 근육과 내장에서 중금속의 농축정도는 다를 것으로 판단된다.

소라(*Batillus cornutus*)의 내장에 대해 각 지점에서 중금속의 농도 및 각 중금 속의 평균농도를 각각 Fig. 28 및 Fig. 29에 나타내었다.

소라 내장에 대해 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 Fig. 28과 같이 As 3.8~11.63(6.12±2.39) mg/kg·ww, Cd 1.23~4.25(3.20±0.78) mg/kg·ww, Cr 0.26~1.29(0.72±0.26) mg/kg·ww, Cu 5.15~16.46(10.5±3.37) mg/kg·ww, Hg 0.0 4~0.09(0.06±0.02) mg/kg·ww, Ni 0.36~1.96(1.47±0.39) mg/kg·ww, Pb 0.20~ 1.26(0.66±0.28) mg/kg·ww, Zn 34.07~61.49(42.61±7.42) mg/kg·ww 으로, 평균농 도로 검토하였을 때, Zn은 42.61 mg/kg·ww으로 가장 높은 농도를 보였으며, 중 금속 이온사이에서는 Zn(42.61)> Cu(10.50)> As(6.12)> Cd(3.20)> Ni(1.47)> Cr(0.72)> Pb(0.66)> Hg(0.06) mg/kg·ww의 순으로(Fig. 29), 소라의 근육에서와 는 달리 Cd가 Cr보다 높은 농도를 보였으며, 모든 중금속에 대해 근육부보다 높 은 농도로 축적되어 있음을 알 수 있었다.

중금속의 지점별에 따른 농도를 살펴 보면, As는 S-3, S-4, S-7, S-10에서 8.0 mg/kg·ww 이상을, Cd는 S-3 및 S-10 지점에서 4 mg/kg·ww 이상을, Cr은 S-7과 S-12 지점에서 0.95 mg/kg·ww 이상을, Cu는 S-7과 S-8에서 15 mg/kg·ww 이상을, Hg는 모든 지점에서 0.04~0.09 mg/kg·ww의 범위를, Ni는 S-2, S-5, S-7~S-9 및 S-12에서 1.50 mg/kg·ww 이상을, Zn은 S-3, S-4 S-7 에서 50 mg/kg·ww 이상을 보이는 등 해당 중금속은 다른 지점에 비해 다소 높



은 농도를 보이는데, 이는 채취지점의 물리화학적 및 지질학적 환경 그리고 각 지점에 서식하고 있는 소라의 생물학적 환경 등 복합적인 요인에 기인하는 것으 로 판단된다.

보말고등(*Omphalius rusticus*) 내장부에 대해 각 채취지점에서 측정된 중금속 의 농도 및 각 중금속의 평균농도를 각각 Fig. 30 및 Fig. 31에 나타내었다.

보말고등 내장부에 대해 측정된 중금속의 농도범위(평균±표준편차)는 Fig. 30 과 같이 As 4.97~8.85(6.74±2.12) mg/kg·ww, Cd 1.23~4.25(2.98±1.2) mg/kg·ww, Cr 0.26~0.83(0.62±0.24) mg/kg·ww, Cu 8.89~16.46(12.08±3.25) mg/kg·ww, Hg 0.04~0.07(0.05±0.01) mg/kg·ww, Ni 0.36~1.54(1.28±0.48) mg/kg·ww, Pb 0.20~0.87(0.57±0.24) mg/kg·ww, Zn 41.10~61.49(45.47±7.94) mg/kg·ww 으로, 평균농도로 검토하였을 때, Zn은 소라에서와 마찬가지로 45.47 mg/kg·ww으로 가장 높은 농도를 보였으며, 중금속 이온사이에서는 소라 내장에 서와 마찬가지로 Zn>Cu>As>Cd>Ni>Cr>Pb>Cr의 순으로 농도를 함유하고 있 음을 알 수 있었다(Fig. 31).

중금속의 지점별에 따른 농도를 살펴 보면, As는 S-3, S-4 및 S-10 지점에서 8 mg/kg·ww 이상을, Cd는 S-3 및 S-10 지점에서 4 mg/kg·ww 이상을, Cr은 S-5 지점에서 0.83 mg/kg·ww을, Cu는 S-8 지점에서 16.46 mg/kg·ww, Hg는 0.04~0.07 mg/kg·ww 범위를, Ni는 S-5 지점에서 1.54 mg/kg·ww, Zn은 S-2 및 S-3 지점에서 50 mg/kg·ww 이상을 보이는 등 해당 중금속은 다른 지점에 비해 다소 높은 농도를 보였다.





Fig. 28. Concentrations of heavy metals in internal organ of *Batillus cornutus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.

관



Fig. 28, to be continued.





Fig. 29. Mean concentrations of heavy metals in internal organ of *Batillus cornutus* collected in this study.





Fig. 30. Concentrations of heavy metals in internal organ of *Omphalius rusticus* collected at different sampling sites of coastal area of Jeju Island.



Fig. 31. Mean concentrations of heavy metals in internal organ of *Omphalius rusticus* collected in this study.



4) 패류의 근육 및 내장의 중금속 농도 비교

생물체 내의 중금속은 주변 환경의 중금속 농도를 반영하고 생물체 내의 총 중금속 함량은 각 조직에 분포하고 있는 중금속의 합이라고 볼 수 있으며, 또한 중금속은 모든 조직에 대해 일정한 분포를 보이지 않고 간, 신장, 아가미, 소화선 등에 선택적으로 축적되므로 높은 농도의 중금속을 축적하는 능력이 있는 조직 을 중금속 오염 감시에 선별적으로 사용하면 더욱 효과적인 오염조사를 할수 있 다.<sup>48)</sup>

본 연구에서 채취된 지점에서 패류(소라 및 보말고등)의 근육과 내장간 중금속 농도를 비교한 결과를 Table 16 및 Table 17에 나타내었다.

소라의 근육 및 내장 부위의 중금속 농도를 비교하면(Table 16), 내장 부위는 근육 부위에 대해 As는 0.95~2.65(평균 1.47)배로 S-6 지점을 제외하고 모든 지 점에서 높은 농도를 보였으며, Cd는 53~371(평균 143)배, Cr은 2.4~13.0(평균 7.0)배, Cu는 0.95~3.90(평균 2.3)배, Hg는 1.2~9.0(평균 4.0)배, Ni는 5.1~41.3 (평균 20.5)배, Pb는 6.7~63.0(평균 30.9)배, Zn은 2.1~6.0(평균 3.1)배로, 모든 중 금속은 근육 부위보다 내장 부위에 매우 높은 농도로 축적되어 있음을 알 수 있 었고, 농축 비율은 Cd>Pb>Ni>Cr>Hg>Zn>Cu>As의 순으로, 특히 Cd는 근육 부위에 비해 평균 143배로 가장 높게 축적됨을 알 수 있었다. 이는 이매패류(二 枚貝類)의 소화기관은 카드뮴 축적의 주요 조직이라고 보고된 타 연구결과와 일 치하고 있다.<sup>49,50</sup>

보말고등의 근육 및 내장 부위의 중금속 농도를 비교하면(Table 17), 내장 부 위는 근육 부위에 대해 As는 0.89~2.18(평균 1.35)배로 S-5 및 S-8 지점을 제외 하고 모든 지점에서 높은 농도를 보였으며, Cd는 10.4~34.0(평균 26.1)배, Cr은 2.6~13.8(평균 5.4)배, Cu는 1.4~3.6(평균 2.3)배, Hg는 0.23~6.0(평균 2.9)배, Ni 는 4.5~20.7(평균 14.1)배, Pb는 6.7~43.5(평균 21.1)배, Zn은 1.6~3.4(평균 2.5)배 로, 일부 지점에서의 중금속 농도를 제외하고(As의 S-5 및 S-8 지점, Hg의 S-8 지점) 모든 중금속은 소라에서와 마찬가지로 근육 부위보다 내장 부위에 매우 높



은 농도로 축적되어 있음을 알 수 있었고, 농축 비율은 중금속 사이에서는 소라 와 마찬가지로 Cd>Pb>Ni>Cr>Hg>Zn>Cu>As의 순을 보임을 알 수 있었다.

그리고 모든 지점에서 가장 높은 축적을 보인 Zn, Cu와 같은 미량금속은 해양 생물체의 성장에 필수요소이나 필요 이상 농도에 노출될 경우 심각한 폐해를 끼 칠 수 있다고 보고되고 있으므로,<sup>51,52)</sup> 향 후 유해물질의 해양환경 유입 증가에 따라 제주연안에서 서식하고 있는 패류의 생육에 Zn, Cu가 영향을 미칠 우려가 있으므로 지속적인 안전관리가 필요하다고 생각된다.



						ľ	Mean co	oncentrat	ion (mg	g/kg·ww	7)					
0 1:								Batillus	cornutu	S						
Sampling site	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	A	As	C	d	C	Cr	(	Cu	H	Ig	Ν	Ji	F	°b	Z	'n
S-1	4.01	5.35	0.03	3.75	0.05	0.65	4.43	8.89	0.01	0.06	0.03	1.24	0.02	0.78	14.69	41.22
S-2	3.09	3.93	0.01	3.71	0.06	0.77	5.41	5.15	0.01	0.09	0.07	1.80	0.02	0.98	13.60	43.67
S-3	6.61	8.85	0.08	4.25	0.10	0.35	5.40	11.90	0.01	0.04	0.10	1.24	0.03	0.87	18.08	50.94
S-4	6.01	8.43	0.02	3.17	0.10	0.68	6.63	14.43	0.01	0.04	0.05	1.34	0.01	0.38	10.23	61.49
S-5	4.00	4.97	0.03	2.72	0.34	0.83	4.17	9.29	0.02	0.05	0.15	1.54	0.01	0.47	13.25	42.43
S-6	3.98	3.80	0.04	2.66	0.07	0.44	4.01	9.66	0.01	0.06	0.07	1.40	0.05	0.68	17.50	37.03
S-7	4.38	11.63	0.04	3.81	0.09	0.95	4.01	15.67	0.02	0.05	0.11	1.75	0.02	1.26	17.01	52.32
S-8	5.55	7.01	0.02	1.23	0.08	0.69	6.20	16.46	0.06	0.07	0.04	1.53	0.03	0.58	13.53	41.10
S-9	3.55	3.88	0.05	3.50	0.10	0.65	2.66	7.40	0.02	0.08	0.10	1.59	0.03	0.81	15.42	36.55
S-10	5.88	8.73	0.05	4.02	0.10	0.26	5.50	13.13	0.02	0.04	0.07	0.36	0.03	0.20	15.09	47.29
S-11	2.92	4.62	0.02	3.57	0.15	0.63	4.66	9.62	0.02	0.06	0.07	1.47	0.03	0.76	13.53	41.73
S-12	3.23	6.58	0.03	3.22	0.18	1.29	4.68	7.85	0.01	0.04	0.15	1.96	0.03	0.40	14.27	34.07

Table 16. Comparison of mean heavy metal concentration in between internal organ and muscle of *Batillus cornutus* collected from different sampling sites in this study

<sup>1,2</sup> indicates muscle and internal organ of *Batillus cornutus*, respectively.



						ľ	Mean co	ncentrat	ion (mg	g/kg·ww	7)					
C 1' '	Omphalius rusticus															
Sampling site	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
- -	As			Cd	Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		Zn	
S-1	5.10	5.35	0.12	3.75	0.21	0.65	6.58	8.89	0.01	0.06	0.11	1.24	0.03	0.78	19.38	41.22
S-3	6.47	8.85	0.41	4.25	0.08	0.35	4.13	11.90	0.16	0.04	0.06	1.24	0.02	0.87	14.78	50.94
S-4	3.86	8.43	0.14	3.17	0.18	0.68	3.99	14.43	0.01	0.04	0.08	1.34	0.02	0.38	17.96	61.49
S-5	5.38	4.97	0.08	2.72	0.17	0.83	6.37	9.29	0.01	0.05	0.11	1.54	0.04	0.47	20.39	42.43
S-8	7.87	7.01	0.05	1.23	0.05	0.69	9.10	16.46	0.31	0.07	0.09	1.53	0.03	0.58	25.69	41.10
S-10	5.18	8.73	0.12	4.02	0.10	0.26	5.04	13.13	0.02	0.04	0.08	0.36	0.03	0.20	18.33	47.29

Table 17. Comparison of mean heavy metal concentration in between internal organ and muscle of *Omphalius rusticus* collected from different sampling sites in this study

<sup>1,2</sup> indicates muscle and internal organ of *Omphalius rusticus*, respectively.



## 3. 해조류 및 패류의 안전성평가

1) 식품공전에 의한 중금속 안전성 평가

본 연구에서 채취한 해조류 및 패류 중의 중금속 농도에 대해 안정성을 평가 하기 위하여 식품공전 기준을 적용하여 안전성을 평가해 보았다. 식품공전<sup>34)</sup>에 따르면 해조류의 경우 미역은 Pb 0.5 mg/kg 이하, Cd 0.3 mg/kg 이하, 김은 Cd 0.3 mg/kg 이하, 패류는 Pb 2.0 mg/kg 이하, Cd 2.0 mg/kg 이하 및 Hg 0.5 mg/kg 이하로 기준이 설정되어 있다.

본 연구에서 채취한 해조류 및 패류의 중금속 잔류허용 기준 안전성 확인을 위한 측정한 유해중금속 농도 분석 결과는 Table 18과 같다.

채취된 식용 해조류의 Cd 및 Pb의 농도범위(평균±표준편차)는 생물기준(wet weight, ww)으로 모자반의 경우 각각 0.13~0.28(0.21±0.06) mg/kg·ww, 0.07~ 0.23(0.16±0.06) mg/kg·ww, 톳의 경우 각각 0.13~0.21(0.17±0.06) mg/kg·ww, 0.02~0.02(0.02±0.00) mg/kg·ww, 청각의 경우 각각 0.02~0.06(0.03±0.02) mg/kg·ww, 0.02~0.06(0.04±0.01) mg/kg·ww으로 수산물 중금속 기준 중 해조류(미 역)의 기준인 Pb 0.5 mg/kg 이하, Cd 0.3 mg/kg 이하를 적용한 결과 기준에 적합한 것 으로 판단되었다.

채취된 패류의 Cd, Hg 및 Pb의 농도범위(평균±표준편차)는 소라(근육부)의 경 우 각각 0.01~0.08(0.03±0.02) mg/kg·ww, 0.01~0.06(0.02±0.02) mg/kg·ww, 0.01 ~0.05(0.02±0.01)mg/kg·ww, 보말고등의 경우 각각 0.02~0.41(0.14±0.12) mg/kg·ww, 0.00~0.31(0.07±0.11)mg/kg·ww, 0.01~0.06(0.03±0.02) mg/kg·ww 으로, 역시 식품공전 기준(Cd 2.0 mg/kg 이하, Hg 0.5 mg/kg 이하, Pb 2.0 mg/kg 이하)에 적합한 것으로 나타났다.



Seaweed or shellfish Sargassum fulvellum		No of	Heavy metal concd. (mg/kg·ww), range(mean±SD)							
, i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	seaweed or snemisn	samples	Cd	Hg	Pb					
	Sargassum fulvellum	8	0.13~0.28 (0.21±0.06)	_	0.07~0.23 (0.16±0.06)					
Seaweed	Hizikia fusiforme	2	0.13~0.21 (0.17±0.06)	_	0.02~0.02 (0.02±0.00)					
	Codium fragile	5	0.02~0.06 (0.03±0.02)	_	0.02~0.06 (0.04±0.01)					
Shellfish	Batillus cornutus(muscle)	18	0.01~0.08 (0.03±0.02)	0.01~0.06 (0.02±0.02)	0.01~0.05 (0.02±0.01)					
	Omphalius rusticus (muscle)	8	0.02~0.41 (0.14±0.12)	0.00~0.31 (0.07±0.11)	0.01~0.06 (0.03±0.02)					

## Table 18. Concentrations of heavy metals in seaweeds and shellfissshes collected in this study



2) 해조류 및 패류의 섭취에 따른 중금속 위해도 평가

환경오염 증가와 식생활 다변화로 식품 섭취에 따른 중금속 노출량의 지속적 으로 변하고 있으며 국민 1일 식품섭취량이 2007년 1.3 kg 에서 2017년 1.6 kg 으로 증가하였으며, 어패류의 1일 섭취량도 2007년 52.8 g 에서 2017년 96.1 g 으로 지속적으로 증가, 해조류인 경우는 2007년 6.3 g 에서 2017년 26.9 g 으로 증가하여 어패류 증가율을 초과하고 있다.<sup>51)</sup>

1974년 FAO/WHO(Food and Agriculture Organization/World Health Organization) 합동회의에서는 감시대상이 되는 화학적 오염물질 중 특히 중금속 오염물질로서 Pb, Hg, As, Cd 등을 우선순위로 다루기 시작하였다. FAO/WHO 합동식품오염물질 모니터링사업은 세계 각국의 식품에 함유된 중금속 등 오염물 질의 함량에 대한 자료를 수집, 평가하여 이에 대한 지침을 전파하고 이러한 정 보를 FAO/WHO 합동 식품규격위원회(The Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission)에 제공하여 식품 중 오염물질의 기준 설정을 위한 국 제규격작업을 지원하고 있다.<sup>52)</sup>

이에 본 연구에서는 FAO/WHO 합동 식품첨가물위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 안전성 평가를 거쳐 설정하 는 중금속과 같은 체내축적이 유발되는 물질에 적용되며 체내에서 축적과 대사 기능에 의한 제거 능력간 균형이 고려된 주간섭취 가능 수준인 인체허용 잠정주 간섭취허용량(PTWI, Provisional Tolerable Weekly Intakes)을 기준으로 해조류 및 패류 섭취에 따른 주간섭취량(Weekly intake, WI)의 %비율(% of PTWI)를 산출하였다.

본 연구에서 사용된 평균 식품섭취량 및 평균 체중은 질병관리본부의 국민건 강영양조사 제7기 2차년도<sup>51)</sup>에서 식품 품목별로 조사된 평균 섭취량 및 평균체 중 58.5 kg을 사용하였으며, 중금속에 대해 설정되어 있는 PTWI 값은 As는 350 µg/kg b.w./week, Cd는 7 µg/kg b.w./week, Cr은 23.3 µg/kg b.w./week, Cu는 3500 µg/kg b.w./week, Hg은 4 µg/kg b.w./week, Ni은 1000 µg/kg b.w./week,



- 71 -

Pb은 25 μg/kg b.w./week, Zn은 7000 μg/kg b.w./week을 적용하였다.

국민건강통계<sup>51)</sup>에 따르면 국민 전체의 1일 해조류 섭취량은 26.9 g 으로 이 중 88%(23.7 g)를 육수용 식품으로, 12%(3.1 g)를 육수외 식품으로 섭취하며, 어패 류 섭취량은 96.1 g 으로 이 중 49%(46.8 g)를 육수용 식품으로, 41%(49.3 g)를 육수외 식품으로 섭취하고 있다고 보고하고 있다. 육수용 해조류의 경우 육수만 우려내고 해조류는 버리므로 육수 속에 있는 중금속을 분석하여야 섭취량을 알 수 있는데, Garcia-Sartal 등<sup>54)</sup>에 의하면 해조류에서 중금속이 육수로 용출되는 함량이 평균 Cu 52.9%, Cr 32.1%, Ni 48.8%, As 64%, Zn 9.6%, Fe 22%로 보고 하고 있으나 식품의 규격기준 설정 항목인 Pb, Cd, Hg의 조리로 인한 중금속이 육수로 용출되는 양에 대한 자료가 마련되어 있지 않아 육수용 해조류 섭취에 따른 1인 주간섭취량을 계산할 수 없어 문헌에 제시되지 않은 중금속은 100% 용출되는 것으로 가정하여 해조류 및 패류의 총 섭취량을 기준으로 하여 PTWI 대비 위해도(%)를 평가한 결과 Table 19 및 Table 20과 같다.

식용으로 사용되어지는 해조류(모자반, 청작, 톳)의 평균 오염도를 기준으로 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn의 주간섭취량은 각각 6.40, 0.43, 0.15, 1.28, 0.02, 0.31, 0.29, 1.85 µg/kg bw로 나타났으며, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn의 PTWI 대비 위해도(%)는 각각 1.83%, 7.36%, 0.63%, 0.04%, 0.49%, 0.03%, 1.16%, 0.03%로 매우 낮은 수준을 나타내었으며, 패류(소라, 보말고동)의 평균 오 염도 기준 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn의 주간섭취량은 각각 44.07, 0.75, 0.99, 44.69, 0.39, 0.73, 0.29, 103.01 µg/kg bw로 나타나 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn의 PTWI 대비 위해도(%)는 12.59%, 12.90%, 4.23%, 1.28%, 9.73%, 0.07%, 1.17%, 1.47%로 나타났으며, 이 중 As, Cd, Hg인 경우 위해도가 다소 높 게 나고 있으나, 패류 주간섭취량을 구할 때 질병관리본부의 국민건강영양조사 보고서에서 어류와 패류가 구분되지 않아 어패류 섭취량을 기준으로 위해도를 계산한 결과로 보여지며, 본 연구대상인 중금속 8가지 중금속에 의한 인체 위해 성은 미비하다고 판단된다.



Heavy	Total average con-	Ingestion 1	rate (g/day)	Weekly intal	ke (µg/kg bw)	Total weekly intake	PTWI	Hazardous
metals	centration (mg/kg)	raw seaweed	seaweed broth	raw seaweed seaweed broth		(µg/kg bw)	(µg/kg bw)	level (%)
As	2.93			1.09	5.31	6.40	350	1.83
Cd	0.13			0.05	0.38	0.43	5.83	7.36
Cr	0.12			0.04	0.11	0.15	23.3	0.63
Cu	0.68	2.1	22.7	0.25	1.02	1.28	3,500	0.04
Hg	0.01	5.1	20.1	0.00	0.02	0.02	4	0.49
Ni	0.18			0.07	0.25	0.31	1,000	0.03
Pb	0.09			0.03	0.26	0.29	25	1.16
Zn	2.87			1.07	0.78	1.85	7,000	0.03

Table 19. Comparison of total weekly intakes of heavy metals from processed seaweeds with PTWI established by FAO/WHO



Ъ <i>Л</i> Г (1	Total average con-	Ingestion	rate (g/day)	Weekly intal	ke (µg/kg bw)	Total weekly intake	PTWI	Hazardous	
Metals	centration (mg/kg)	raw shellfish shellfish brot		raw shellfish	shellfish broth	(µg/kg bw)	(µg/kg bw)	level (%)	
As	4.65			27.42	16.66	44.07	350	12.59	
Cd	0.07			0.39	0.37	0.75	5.83	12.90	
Cr	0.13			0.76	0.23	0.99	23.3	4.23	
Cu	5.04	40.3	16.8	29.75	14.94	44.69	3,500	1.28	
Hg	0.03	45.5	40.0	0.20	0.19	0.39	4	9.73	
Ni	0.08			0.50	0.23	0.73	1,000	0.07	
Pb	0.03			0.15	0.14	0.29	25	1.17	
Zn	16.00			94.41	8.60	103.01	7,000	1.47	

	Table	20.	Comparison	of to	tal weeł	ly inta	akes o	of heav	v metals	from	processed	shellfish	with	PTWI	established	by	FAO/WHO
--	-------	-----	------------	-------	----------	---------	--------	---------	----------	------	-----------	-----------	------	------	-------------	----	---------



Ⅳ. 결 론

제주도 연안에 서식하고 있는 해양생물체의 중금속 오염도에 대한 기초연구의 일환으로 제주도 연안을 오염시킬 우려가 있는 육상양식장 배출구 지역 4개 지 점, 하수처리장 배출구 지역 4개 지점 및 오염원 우려가 없는 대조지역 4개 지 점 등 12개 지점에서 해조류 5종(감태, 모자반, 톳, 우뭇가사리, 청각) 및 패류 2 종(소라, 보말고등) 등의 수산물을 채취하여 8종(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb 및 Zn)의 중금속 농도를 살펴보았고, 이들 중금속의 농도를 토대로 식품공전에 의한 안정성과 수산물 섭취에 따른 위해도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 채취지점의 특성에 따라 채취되는 해조류의 종류는 달랐으며, 감태, 모자반, 톳, 우뭇가사리 및 청각 중의 중금속 농도(mg/kg·dw)는 각각 Zn>As>Cu> Cd>Ni>Cr>Pb>Hg, Zn>As>Cu>Cd>Pb>Ni>Cr>Hg, As>Zn>Cu>Cd>Ni>Cr> Pb>Hg, Zn>Cu>As>Ni>Cd>Cr>Pb>Hg, As>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb, Cd>Hg 순으 로 나타났으며, Zn은 모든 해조류에서 20 mg/kg·dw 이상을, As는 우뭇가사리를 제외하고는 20 mg/kg·dw 이상을, 우뭇가사리는 Cu가 As 보다 높은 농도를 보 였고, 기타 중금속의 농도는 채취 해조류에 따라 다소 차이를 보임을 알 수 있었 다.

2) 해조류 중의 중금속 농도는 채취지점에 따라 달랐으며, 채취한 해조류사이 의 중금속 농도 및 국내외 연안지역에서의 중금속 농도와 비교하였을 때 뚜렷한 경향을 보이지 않았다.

3) 채취지점의 특성에 따라 높은 농도로 존재하는 중금속의 종류에도 큰 차이 를 보였으나 대체적으로 감태는 As, Cd 및 Hg에서, 모자반은 Pb에서, 우뭇가사 리는 Cr과 Ni에서, 청각은 Cr과 Cu에서 높은 농도로 존재하였으며, 톳은 대조지 역에서 As와 Cd가 높은 농도로 존재함을 알 수 있었다.



- 75 -

4) 채취한 해조류의 갈조류(감태, 모자바, 톳), 홍조류(우뭇가사리) 및 녹조류 (청각)의 분류에 따른 중금속 농도를 살펴 보면, 갈조류에서는 As, Cd, Hg 및 Zn에서, 홍조류에서는 Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn에서, 그리고 녹조류에서는 As 가 높 은 농도로 나타났다.

5) 소라 및 보말고등의 근육부에서 중금속 농도는 각각 Zn>Cu>As>Cr>Ni> Cd>Pb, Hg, Zn>Cu>As>Cd, Cr>Ni>Hg>Pb의 순으로 나타났으며, 채취지점의 특성에 따른 중금속 농도는 소라의 경우, 육상양식장 배출구 지역은 As, Cr, Cu 및 Hg에서, 하수처리장 배출구 지역은 As, Cd, Ni, Pb 및 Zn에서 높은 농도를, 그리고 대조지역은 Cd, Cr, Ni 및 Pb에서 높은 농도를 보였으며, 보말고등의 경 우 육상양식장 배출구 지역은 Cr, Cu, Ni 및 Zn에서, 하수처리장 배출구 지역은 As, Cd, 및 Hg에서 높은 농도를 나타내었고, 대조지역에서는 다른 지역에 비해 중간 또는 낮은 농도를 보였다.

6) 조사지역에 따른 소라와 보말고등 근육부 중금속 농도를 비교하면, 하수처 리장 배출구의 경우 Cd 및 Hg를 제외하고는 소라의 근육부가 보말고등의 근육 부보다 높은 중금속을, 육상양식장 배출구의 경우 보말고등의 근육부가 소라에 비해 높은 중금속을 함유하고 있었으며, 대조지역에서는 유사하였다.

7) 소라 및 보말고등의 내장부에서 중금속 농도는 Zn>Cu>As>Cd>Ni>Cr>Pb
>Cr 의 순을 보였으며, 소라의 경우 근육에서와는 달리 Cd가 Cr보다 높은 농도
를 보였으며, 모든 중금속에 대해 근육부보다 높은 농도로 축적되어 있었다.

8) 패류의 근육부와 내장부의 중금속 농도를 비교한 결과, 거의 대부분 중금속 은 근육 부위보다 내장 부위에 매우 높은 농도로 축적되어 있었고, 농축 비율은 Cd>Pb>Ni>Cr>Hg>Zn>Cu>As의 순으로 나타났다.

9) 채취한 해조류 및 패류 중의 중금속 농도에 대해 식품공전 기준에 적용하여 안정성을 검토한 결과 적합하였으며, 또한 이들 수산물의 섭취에 따른 위해도를 평가하기 위해 잠정주간섭취허용량과 비교한 결과 8종의 중금속 위해도는 미미 한 것으로 판명되었다.



## 참고문헌

- Kam, S. K., An, L. S., Ko, B. C., Cho, E. I. and Lee, K. H., "Distribution and effect on organism of butyltin compounds inside Songsan Harbor of Cheju Island," *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 9(4), 285–294(2000).
- Moon, S. H., Lee, M. G. and Kam, S. K., "Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island," *Korea, J. Environ. Sci.*, 12, 1145–1157(2003).
- Cho, S. M., Kim, Y. H. and Jeong, W. G., "The study on bioaccumulation of heavy metals in cultured Pacific oyster, Crassostrea gigas, along the coast of Tongyeong," *Korea, Korean J. Malacol.*, 25, 213–222(2009).
- Kim, K. T., Ra, K. T., Kim, J. K., Kim, E. S., Kim, C. K. and Shim, W. J., "Distribution of dissolved heavy metals in surface seawaters around a shipyard in Gohyun Bay," *Korea, J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 18, 36-44(2015).
- Otte, M. L., "Environmental toxicology-biological and health effects of pollutants by Ming-Ho Yu, Geogr. J.," 172, 180–180(2006).
- Ko, H. J., Park, S. E., Cha, H. K., Cha, D. S. and Koo, J. H., "Coastal eutrophication caused by effluent from aquaculture ponds in Jeju," *J. Korean Soc. Mar. Environ. Safety*, **19**(4), 315–326(2013).
- Heo, R. Y., Kam, S. K. and Cho, E. I., "Distribution characteristics of polychlorinated biphenyls in sediments inside Jeju Harbor," *J. Korean Soc. Mar. Environ. Safety*, 22(2), 220–227(2016).
- 8. Mok, J. S., Lee, D. S., Yoon, H. D., Park, H. Y., Kim, Y. K. and Wi, C. H., "Proximate composition and nutritritional evaluation of fisheries products

from the Korean coast," J. Korean Fish Soc., 40, 259-268(2007).

- Kim, H, Y., Kim, J. C., Kim, S. Y., Lee, J. H., Jang, Y. M., Lee, M. S., Park, J. S. and Lee, K. H., "Monitoring of heavy metals in fishes in Korea," *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**, 353–359(2007).
- 10. KREA (Korea Rural Economic Institute), Food Balance Sheet, pp. 12(2013).
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2016, The state of world fisheries and aquaculture 2016, FAO, 171–182, Retrieved from http://www.fao.org/publications/sofia/2016/enplatform=on Jun 2, 2017.
- Sung, D. W. and Lee, Y. W., "A study on the content of heavy metals of marine fish in Korean coastal water," *Korean J. Food Hyg* 8, 231–240(1993).
- Ryu, K. Y., "Application of HPLC-ICP-MS for arsenic speciation in seaweeds from South Korea," PhD Thesis, Chosun University, Korea.(2014).
- Hunt, S., "Diversity of biopolymer structure and its potential for ion binding application," In: Inmobilization of Ions by Biosorption, Ellis Horwood, Chichester, England, 15(1986).
- Kam, S. K., Lee, D. H. and Lee, M. G., "Biosorption of copper and zinc by biomass of marine brown algae in Cheju Island," *Environ. Eng. Res.*, 2, 181–190(1997).
- Kuyucak N. and Volesky B., "Accumulation of cobalt by marine alga," Biotecnol. Bioeng., 33(7): 809–814(1989).
- Chung, I. K. and Brinkhuis, B. H., "Copper effects in early stages of the Kelp, Laminaria saccharina," Mar. Pollut. Bull. 17, 213–218(1986).
- Chung, I. K. and Lee, J. A., "The effects of heavy metals in seaweeds." Kor. J. Phycol., 4, 221–238(1989).



- Kim, J. K. and Han, T., "Effects of inorganic nutrients and heavy metals on growth and pigmentation of the green alga, Ulva pertusaKjellman," *Kor. J. Environ. Biol.* 17:427–438(1999).
- Mok, J. S., Park. G. Y. and Kim, J. H., "Trace metal contents and safety evaluation of major edible seaweeds from Korean coast," *Prev. Nutr. Food Sci.*, **34**(9), 1464–1470(2005).
- Hwang Y. O., Kim M. S., Park S. G. and Kim S. J., "Contents of lead, mercury, and cadmium in seaweeds collected in coastal area of Korea," *Analytic. Sci. Technol.*, **20**(3): 227–236(2007).
- Morrison, L., Baumann, H. A. and Stengel, D. B., "An assessment of metal contamination along the Irish coast using the seaweed Ascophyllum nodosum (Fucales, Phaeophyceae)," *Environ. Pollut.*, 152, 293–303(2008).
- 23. Park, C. S., Wi, M. Y. and Hwang, E. K., "The concentrations of heavy metals in seawater, sediment and seaweed in Mokpo coastal region, southwestern coast of Korea," J. Ecol. Environ., 26(4), 303–310(2008).
- 24. Yang, W. H., Lee, H. J., Lee, S. Y., Kim, S. G. and Kim, G. B., "Heavy metal contents and food safety assessment of processed seaweeds and cultured lavers," *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, **19**(3), 203–210(2016).
- 25. Yu, Z., Robinson, S. M. C., Xia, J., Sun, H. and Hu, C., "Growth, bioaccumulation and fodder potentials of the seaweed Sargassum hemiphyllum grown in oyster and fish farms of South Korea," Aquaculture, 464, 459–468(2016).
- Kamimura, S., "Influence of copper and zinc in food substance on the accumulation of cultured oysters," *Bull. Japan Soc. Sci.* Fish, 46, 83–85(1980).
- 27. Julshamn, K., Duinker, A., Frantzen, S., Torkildsen, L. and Maage, A.,



"Organ distribution and food safety aspects of cadmium and nickel in Great Scallops, Pecten maximus L., and Horse Mussels, Modiolus modilus L., from Norwegian waters," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **80**, 385–389(2008).

- Saavedra, Y., Gonzalez, A. and Blanco, J., "Anatomical distribution of heavy metals in the scallop Pecten maximus," *Food Addit. Contam.*, Part A25, 1339–1344(2014).
- Choi, W. S., Yoon, M., Jo, M. R., Kwon, J. Y., Kim, J. H., Lee, H. J. and Kim, P. H., "Heavy metal contents in internal organs and tissues of scallops Patinopecten yessoensis and comb pen shell Atrina pectinata," *Korean J. Fish Aquat. Sci.*, **50**(5), 487–493(2017).
- JDI (Jeju Development Institute), A study on the solving conflicts between fishing village community and residents in using comminity fishing ground, Research Report, 1–135(2008).
- 31. Herbeck, S. H., Unger, D., Ying, W., and Jennerjahn, T. C., "Effluent, nutrient and organic matter export from shrimp and fish ponds causing eutrophication in coastal and back-reef waters of NE Hainan," *tropical China, Continental Shelf Research*, 57, 92–104(2013).
- 32. KOIST (Korea Institute of Ocean Science and Technology), Current status of environmental pollution on Jeju coast and changes of oceanic ecosystem, Research Report, 16–17(2017).
- 33. JNU (Jeju National University), A Study on the Mid to Long-Term Planning and Status Survey for the Coastal Fishery Restoration by Land-Based Sources of Pollution, Final Report, 764pp(2017).
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety), Korean Food Standards Codex (2018).
- 35. Environmental Protection Agency (EPA). (2015). Integrated Risk



Information System, https://www.epa.gov/iris (accessed Jan.2015).

- World Health Organization (WHO). (2015). IARC: List of Classifications by Cancer Site, https://www.iarc.fr/ (accessed Jan. 2015).
- 37. KOLAS, Guidance for Validating Chemical Test Methods, 2012.
- 38. Sun, X., Liu, Z., Jiang, Q. and Yang, Y., "Concentration of various elements in seaweed and seawater from Shen'ao Bay, Nan'ao Island, Guandong coast, China: Environmental monitoring and the bioremediation potential of the seaweed," *Sci. Total Environ.*, 659, 632~639(2019).
- Kim, S. Y., Sidharthan, M., Yoo, Y. H., Lim, C. Y., Jin, H. J., Yoo, J. S. and Shin, H. W., "Accumulation of heavy metals in Korean marine seaweeds," *Algae*, 18(4), 349–354(2003).
- Ishii, T., Suzuki, H. and Koyanagi, T., "Determination of trace elements in marine organisms-I. Factors for variation of concentration of trace elements," *Bull. Japan Soc. Sci. Fish*, 44, 155–162(1978).
- 41. Lobban, C. S. and Harrison, P. J., "Seaweed Ecology and Physiology, Cambridge University Press", p.366(1994).
- Burtin, P., "Nutritional value of seaweeds," *Electro. J. Environ. Agric.* Food Chem., 2(4), 498–503(2003).
- Bocanegra, A., Bastida, S., Benedi, J., Rodenas, S. and Sanchez-Muniz, F. J., "Characteristics and nutritional and cardiovascular-health properties of seaweeds," *J. Medicinal Food*, **12**(2), 236~258(2009).
- Lorrea-Martin, M. T., Pomares-Alfonso, M. S., Gomez-Juaristi, M., Sanchez-Muniz, F. J. and De La Rocha, S. R., "Validation of an ICP-OES method for macro and trace element determination in Laminaria and Porphyra seaweeds from four different countries," *J. Food Compos. Anal.*, 23(8), 814~820(2010).
- 45. Kim J. H., Mok J. S. and Park H. Y., "Trace Metal Contents in Seaweeds



from Korean Coastal Area," *Kor. J. Soc. Food Sci. Nutr.*, **34**(7): 1041–1054(2005).

- 46. Lee, G., Lee, S., Oh, S., Choi, M. and Lee, Y. W., "Concentration of heavy metals in seawater, fish, and shellfish at lake Shihwa," *J. Korean Soc. Water Environ.*, 34(2), 157~163(2018).
- Mok, J. S., Lee, K. J., Shim, K. B., Lee, T. S., Song, K. C. and Kim, J. H., "Contents of heavy metals in marine invertebrates from the Korean coast," *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **39**(6), 894~901(2010).
- Mason, A.Z. and K. Simkiss.. Interactions between metals and their distribution in tissues of Littorina littotea (L.) collected from clean and polluted sites. J. Mar. Biol. Ass. U. K. 63: 661–672(1983).
- Saavedra Y., Gonzaalez A. and Blanco J., "Anatomical distribution of heavy metals in the scallop Pecten maximus," *Food Addit. Contam.*, 25: 1339–1344(2008).
- 50. Husmann G. Abele D., Monien D., Monien P., Kriews M. and Philipp E.E.R., "The influence of sedimentation on metal accumulation and cellular oxidative stress markers in the Antarctic bivalve Latemula elliptica, Estuarine," *Coastal Shelf Sci.*, **111**:48–59.(2012).
- 51. MOHW (Korea Ministry of Health & Welfare), 'The third Korea National Health and Nutrition Examination Survey', Korea,(2017).
- 52. Kim S. Y., Sidharthan M., Yoo Y. H., Lim C. Y., Jin H. J., Yoo J. S. and Shin H. W., "Accumulation of Heavy Metals in Korean Marine Seaweeds," *Algae*, 18(4): 349–354,(2003).
- 53. Park H. J. and Kang J. C., "Biochemical Changes in the Hemolymph and Hepatopancreas of Abalone Haltiotis discus hannai Exposed to Copper," *Kor. J. Fish Aquat Sci.*, 45(2): 154–160(2012).
- 54. García-Sartal, C., del Carmen Barciela-Alonso, M., Moreda-Piñeiro, A. and



Bermejo-Barrera, P., "Study of cooking on the bio-availability of As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Se and Zn from edible seaweed," *Microchem. J.*, Vol. **108**, 92–99(2013).



## 감사의 글

이제 드디어 마무리하나 봅니다. 그래도 시작은 일찍 했었는데 강산도 변한다 는 세월을 두 번이나 보내고 ..... 그래도 세 번이 지나기 전에 마무리 하게 되어 다행인가 봅니다. 지금 생각해 보면 그동안 지나간 시간들이 문득 문득 생각이 들며 일찍 끝낼 수도 있었는데 ..... 그동안 꺼내 보지도 않았던 졸업앨범을 꺼내 보다 깜짝 놀랍니다. 그래도 대학시절에는 OO 했었는데 ...

이 논문이 완성되기까지 많은 분들의 도움으로 여기까지 올 수 있었습니다. 늘 바쁘신 와중에도 밤낮으로 부족한 저의 논문을 가다듬어 논문을 완성할 수 있도 록 지도해주신 감상규 교수님께 말주변이 없어 감사의 표시를 제대로 하지 못했 는데 이렇게나마 깊은 감사를 전합니다. 그리고 논문이 완성되기까지 심사하여 주시고 지도하여 주신 조은일 교수님, 고재학 교수님께 감사를 드리며, 학위과정 동안 많은 가르침을 주신 허철구 교수님, 이기호 교수님, 김진근 교수님, 그리고 지금은 정년퇴임하신 김유근 교수님, 오윤근 교수님, 허목 교수님께도 감사를 드 립니다. 또한 재입학하여 수료하는데 도움을 준 고태웅, 현승철, 이민정 조교에게 도 감사를 드립니다.

그리고 논문을 완성할 수 있도록 배려해주신 오상실 원장님, 이창환 과장님, 김언주 과장님, 또한 많은 걱정과 격려를 해주신 고신효 과장님, 한창수 과장님 외 과장님 들과 논문의 기초를 만들는데 큰 도움을 준 김도희 연구사와 김영희 주무관님 그리고 논문을 이쁘게 꾸밀 수 있게 도움을 준 김수미, 고수용, 박지은 연구사 등 많은 연구원 직원분들에게도 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 항상 저를 걱정해 주시는 가족들 부모님, 장인, 장모님, 형들, 형수 님들, 누나들, 매형들, 처남들에게 감사드립니다. 그리고 옆에서 항상 힘이 되어 주는 사랑하는 가족들 아내 전미경과 딸 고연수, 아들 고성민에게 마지막 감사의 마음을 전합니다.

2019년 12월 어느날 고찬옥 올림

