

국내 가공 해조류와 미가공 김의 중금속 함량 및 식품 안전성평가

양원호¹ · 이효진^{1,3} · 이상용⁴ · 김성길⁵ · 김기범^{1,2,3,†}¹경상대학교 해양환경공학과
²경상대학교 해양시스템공학과
³경상대학교 해양산업연구소
⁴해양수산부 해양수산생명자원과
⁵해양환경관리공단 해양수질팀

Heavy Metal Contents and Food Safety Assessment of Processed Seaweeds and Cultured Lavers

Won Ho Yang¹, Hyo Jin Lee^{1,3}, Sang Yong Lee⁴, Seong Gil Kim⁵ and Gi Beum Kim^{1,2,3,†}¹Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam 53064, Korea²Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam 53064, Korea³The Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Gyeongnam 53064, Korea⁴Marine and Fisheries Bio-resources Division, Ministry of Oceans and Fisheries, Sejong-si 30110, Korea⁵Marine Environment Monitoring Team, Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

요 약

본 연구는 국내에서 유통되고 있는 해조류(김, 다시마, 미역)와 양식장에서 채취한 미가공 김에서 9종의 중금속 함량을 분석하고, 해조류 섭취에 따른 식품 위해성평가를 실시하였다. 가공된 해조류에서의 중금속 함량은 Fe>As>Zn>Cu>Cd>Pb>Cr>Ni>Hg 순으로 높게 나타났다. 미가공 김과 가공 김의 중금속 농도를 비교한 결과 미가공 김이 가공된 김보다 Cd와 Zn을 제외한 7종의 중금속 농도가 높게 나타났다. 해조류에서 검출된 중금속 성분간 상관관계는 미가공 김에서 Cr-Fe간에 통계적으로 유의한 상관관계를 나타내었고, 가공된 김에서 Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Zn, Pb-Ni간에 통계적으로 유의한 상관관계를 나타내었으며, 다시마에서 Cu-Cr, Cu-Zn, Cd-Cr, Ni-Fe간에 높은 상관관계를 나타내었고 미역에서는 Cu-Cd, Cu-Pb, Cd-Ni, Cr-Zn, Cr-Fe, Zn-Fe간에 높은 상관관계를 나타내었다. 미가공 김과 가공 김에서 중금속의 농도차이나 중금속간에 상관관계의 양상이 다른 것을 고려하면 가공과정 중에 중금속에 따라 제거효율이 다른 것으로 예상되어졌다. 해조류를 통한 Cu, Cd, Zn, Fe, Hg의 주간섭취량은 잠정주간섭취허용량의 0.1~7.6%에 해당되므로 해조류 내 중금속 함량은 매우 안전한 농도수준으로 판단된다.

Abstract – In this study, nine heavy metals were analyzed in seaweeds collected from market and laver culture farm of Korea and a food safety assessment were also carried out for these heavy metals. The level of heavy metal concentrations in seaweeds was in the following order: Fe>As>Zn>Cu>Cd>Pb>Cr>Ni>Hg. Except for zinc and cadmium, seven heavy metals were significantly higher in cultured laver than in processed laver. Significant correlation was observed Cr-Fe in cultured laver and Cu-Zn, Cd-Cu, Cd-Zn and Pb-Ni in processed laver and Cu-Cr, Cu-Zn, Cd-Cr and Ni-Fe in sea tangle and Zn-Fe, Cr-Fe, Cr-Zn, Cd-Ni, Cu-Cd and Cu-Pb in processed sea mustard. Considering differences in heavy metal concentration between processed laver and cultured laver and in correlation among heavy metals, removal efficiency of heavy metals may be attributed to seaweed treatment process. The average weekly intakes of Cu, Cd, Zn, Fe and Hg via seaweeds consumption were about 0.1~7.6% of PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intakes). Therefore, it was found that heavy metals in the seaweeds were very safe for consumption.

Keywords: Laver(김), Sea tangle(다시마), Sea mustard(미역), Seaweed(해조류), Heavy metal(중금속), Food safety assessment(식품 안전성 평가)

[†]Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

1. 서 론

중금속은 지각운동, 지반의 침식작용, 화산활동 등에 의해 공기, 물, 토양 및 식품 등에 포함되어 자연환경 중에 일정 농도로 존재하여, 인간에게 쉽게 노출되고 있다(Khelifi and Hamza-Chaffai[2010]). 현대 사회의 활발한 산업활동으로 인해 중금속 사용량이 증가함에 따라 대기 및 육상을 포함한 다양한 환경으로 중금속이 유입되고 있으며, 해양으로 유입된 중금속은 생지화학적 과정을 거쳐 퇴적물에 축적되거나 수중으로 재용해되어 해양 생물에 축적된다. 또한 해양생물에서의 먹이연쇄와 생물농축으로 인해 최종적으로 먹이 사슬의 최상위단계인 인간에 농축되어 독성을 일으킬 수 있다(Förstner and Wittmann[1981]; Kim *et al.*[2015]). 이러한 특징으로 인해 중금속은 인간을 포함한 모든 생태계에 중대한 위협요소가 되고 있어(Otte[2006]), 중요한 관리 대상이 되고 있다.

수산물은 일상식품으로서 높은 비중을 차지하고 있으며(Hsieh and Jiang[2012]), 해조류의 경우 2013년 국민 1인당 연간 소비량이 17.39 kg로서 2012년에 비해 9.5% 증가하는 것으로 나타나(KREI [2013]), 해조류의 소비가 점차 증가하고 있는 것으로 보고되었다. 또한, 아시아는 전 세계 양식 해조류 생산량(2,100 만톤)의 99.04%를 생산하고 있으며, 중국(1,150 만톤), 인도네시아(390 만톤), 필리핀(180 만톤), 한국(약 44 만톤) 순으로 높은 생산량을 나타내었다(FAO[2013]). 현재 국내에서는 약 500종의 해조류가 발견되어, 50 여종이 식용으로 이용될 만큼 다양한 종류의 해조류가 이용되고 있으며, 향후 육상생물자원을 대체할 중요한 식량자원으로 주목받고 있다(Kim *et al.*[2013]). 한편, 해조류는 해수 중의 중금속을 농축하고, 중금속에 대한 높은 흡착력을 나타내어 농축계수가 높은 것으로 알려져 있어(Fuge and James[1973]; Kuyucak and Volesky[1989]), 해조류 내 중금속으로 인해 인간에게 피해를 줄 가능성이 매우 높다(Ryu[2014]).

현재 퇴적물 및 해수를 포함한 다양한 해양환경 매체에서 중금속에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며(Mok *et al.*[2009]; Lee and Kim[2010]; Sun *et al.*[2014]), 특히 양식장 주변의 환경오염에 대해서 많은 연구가 이루어져 왔다(Kang *et al.*[2012]; Jeong *et al.*[2014]). 한편, 국내에서는 해조류의 중금속 함량에 대한 연구(Choi *et al.*[1998]; Kim *et al.*[2003]; Mok *et al.*[2005]; Kim *et al.*[2005]; Hwang *et al.*[2007]; Park *et al.*[2008]) 및 특정 금속(비소)에 관한 연구(Ryu *et al.*[2009]; Khan *et al.*[2015])가 수행되었으나, 양식장에서 채취한 해조류와 시중에 유통되는 가공된 해조류와의 차이를 비교하는 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 해조류 중 가장 높은 식품공급량을 차지하는 김(*Porphyra* sp.), 다시마(*Laminaria* sp.), 미역(*Undaria* sp.)을 대상으로 9종의 중금속 함량을 조사하였으며, 해조류의 가공과정 중 오염유무를 파악하기 위해 김의 경우 가공된 제품과 양식장에서 채취한 미가공 김에 대하여 중금속 함량을 비교하였다. 또한 해조류의 안정성 기준 및 섭취 허용량을 이용해 해조류 섭취에 따른 인체위해성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료 및 전처리

가공된 해조류의 경우 2014년 8월 해조류 주요 생산지인 태안, 서천, 대천, 부안, 신안, 고흥, 장흥, 완도, 해남, 진도, 통영 지역에서 생산 및 유통되는 건조 김(*Laver*, *Porphyra* sp.), 다시마(*Sea tangle*, *Laminaria* sp.), 미역(*Sea mustard*, *Undaria* sp.)을 각 지역의 전통 시장에서 직접 구매하였다. 미가공 김의 경우 2014년 4월 군산, 무안, 부안, 신안, 해남에 위치한 양식장에서 채집한 김을 국립수산물학원 해조류바이오연구센터로부터 제공받았다. 수집한 모든 해조류는 아이스박스에 보관하여 실험실로 이동 후 분석시까지 냉동보관(-20°C) 하였으며 60°C에서 3일 이상 건조시킨 후 아게이트 모르타르(Agate mortar)로 곱게 갈아 사용하였다.

2.2 시약 및 표준물질

분해용 시약으로는 질산(Supra-pure grade, Merck, Germany) 및 과염소산(Supra-pure grade, Merck, Germany)을 사용하였고, 시험에 사용되는 이온교환수는 초순수 여과장치(Direct-Q 3, Millipore, France)를 이용하여 18.2 MΩ 이상 수준으로 유지하여 사용하였다. 희석용 시약으로는 질산(Ultra-pure grade, Merck, Germany)을 사용하였다. 실험에 사용되는 모든 산분해용 가압용기는 질산용액(HNO₃:H₂O=1:1)에 6시간 이상 가열 후 이온교환수로 세척하였고, 나머지 초자기구들은 1 N HNO₃ 용액에 24시간 이상 정치시킨 후 이온교환수로 세척하여 사용하였다.

2.3 중금속 분석

건조된 해조류 시료 약 0.5 g을 60 mL 산분해용 가압용기에 넣고 혼합산(HNO₃:HClO₄=3:1) 8 mL를 첨가한 후 실온에서 4시간 이상 반응시켰다. 산분해용 가압용기의 뚜껑을 닫아 밀폐시킨 후 100±5°C로 6시간 이상 가열하여 완전히 분해하였다. 이후 산을 완전히 증발시킨 다음 1 N HNO₃ 용액으로 희석하여 추출 및 분석하였다. 총 9종의 중금속을 분석하였으며, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, As, Zn, Fe의 농도는 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, NexION 300D, PerkinElmer Inc., USA)를 이용하여 정량하였으며, Hg의 경우 Gold-amalgam법으로 Direct Mercury Analyzer(DMA-80, Milestone, Italy)를 사용하여 측정하였다. 또한 실험의 정확도를 검증하기 위하여 표준인공물질(DORM-3)을 시료와 함께 처리하여 분석하였으며, 본 실험에서 분석한 표준시료(n=3)의 농도와 회수율을 Table 1에 나타내었다. 표준시료에서의 중금속 농도와 검출되어진 표준시료의 농도는 오차범위 내에서 일치하였으며, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, As, Zn, Fe, Hg의 평균 회수율은 94-106%였다.

2.4 식품 안전성평가

주간섭취량(Weekly intake, WI)과 국제 식품첨가물위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 제

Table 1. Heavy metal concentrations of Certified reference materials (CRM, DORM-3) determined in this study and certified values

CRM (DORM-3)	Heavy metal concentration(mg/kg, dry weight)								
	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Fe	Hg
This study	15.5±0.29	0.29±0.01	0.396±0.03	2.01±0.03	1.29±0.25	6.49±0.02	48.1±0.77	347±7.8	0.374±0.11
Certified value	15.5±0.63	0.29±0.02	0.395±0.05	1.89±0.17	1.28±0.24	6.88±0.30	51.3±3.1	347±20	0.382±0.06
Recovery ratio	100%	100%	100%	106%	101%	94%	94%	100%	98%

시하는 잠정주간섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intakes, PTWI)을 이용하여 PTWI 대비 위해도(%)를 산출하여 해조류 섭취에 따른 안전성을 평가하였으며(JECFA[2014]), 주간섭취량은 아래의 식을 이용하여 구하였다.

$$WI (\mu\text{g/kg bw}) = \frac{CH \times IR \times ED}{BW \times AT} \times 7 \text{ day}$$

WI (Weekly intake)

CH (Total average for each metal concentration in seaweeds, mg/kg, Table 2)

IR (Ingestion rate of seaweeds, g/day, MOHW[2015])

ED (Exposure duration)=80.7 year(KOSIS[2010])

BW (Body weight)=53.6 kg(Size Korea[2010])

AT (Averaging time)=80.7 year(KOSIS[2010])

본 연구에서 사용된 기대수명은 국가통계포털(KOSIS[2010])에서 제시한 값을 사용하였으며, 평균체중은 한국인 인체지수조사(Size Korea[2010])에서 1세에서 80.7세까지의 평균몸무게를 제시하여 적용하였다.

2.5 통계처리

중금속 함량간의 상관관계를 알아보기 위해 SPSS(Statistical Package For Social Science)프로그램을 이용하여 피어슨 상관계수를 구하였다. 중금속 함량간의 유의성차이를 알아보기 위해 Kolmogorov-Smirnov검정 및 Shapiro-Wilk 검정을 실시하여 정규분포를 나타내지 않는 것을 확인하여, 비모수검정 중 Mann-Whitney U test를 이용하여 통계처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 해조류별 중금속 농도 비교

본 연구에 사용된 가공된 김, 다시마, 미역에서 검출된 Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, As, Zn, Fe, Hg의 농도를 Table 2에 나타내었다. 김은 Cu(6.23 mg/kg), Cd(1.55 mg/kg), Cr(0.53 mg/kg), Zn(37.6 mg/kg), Fe(140 mg/kg)에서, 다시마는 As(53.2 mg/kg)와 Hg(0.015 mg/kg)에서, 미역에서는 Ni(0.53 mg/kg)이 다른 해조류에 비해 농도가 상대적으로 높게 나타났으며, Pb의 경우 김, 다시마, 미역에서 유사한 농도 수준(평균 0.26 mg/kg)을 나타내었다. 각 해조류에서 중금속 간 함량은 김에서 Fe>Zn>As>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Hg 순으로 높은 농도를 나타내었으며, 다시마는 Fe>As>Zn>Cu>Cd>Cr>Pb>Ni>Hg,

미역은 Fe>As>Zn>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb>Hg 순으로 높은 농도를 나타내었다. 비록, 해조류 종간에 금속의 잔류특성의 차이를 보이지 않았으나, 홍조류인 김에 비해 갈조류인 다시마와 미역에서 Zn보다 As가 높게 나타났다. 다시마나 미역과 같은 갈조류의 세포벽은 점성 다당류인 셀룰로오스, 푸코이단, 알긴산 및 알긴산염으로 이루어져 있으며, 이들 구성 당 중에는 카르복실기나 황산기를 지닌 당 성분이 함유되어 있어 해수 중에 이온을 선택적으로 흡수 또는 교환한다(Bocanegra *et al.*[2009]; Larrea-Marín *et al.*[2010]). 또한 김과 같은 홍조류 역시 셀룰로오스를 함유하지만, 생물농축도는 갈락탄(한천 또는 카라기난)과 크실란으로 구성된 황화다당류의 함량에 의해 결정된다고 보고되었다(Lobban and Harrison[1994]; Jiménez-Escrig and Sánchez-Muniz[2000]). 따라서 이러한 해조류 종간 중금속의 생물농축도 차이는 세포벽 다당류의 양 및 조성차이에 의한 것으로 판단되어진다(Burtin[2003]; Davis *et al.*[2003]; Bocanegra *et al.*[2009]). 한편, 동일한 시기에 채취한 김 내 중금속 함량의 경우 시료채취지역에 따라 농도차이가 나타나므로, 서식환경에 의한 중금속의 농도차이 또한 생물농축에 영향을 미치는 것으로 판단된다(Table 3).

본 연구에서 분석한 해조류의 중금속 농도와 다른 연구지역에서 채집된 해조류의 중금속 농도를 종별로 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 미가공 김의 경우 대부분의 중금속이 2001년 전국연안에서 채취된 국내 시료에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내었으나, Pb과 Ni이 각각 3.1배, 1.5배 높은 농도를 나타내었다(Mok *et al.*[2005]). 가공 김의 경우 다른 나라에 비해 상대적으로 농도가 높은 Cd을 제외한 모든 중금속에서 유사하거나 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 다시마의 경우에도 이전에 국내의 다른 연구결과와 비교하였을 때, 상대적으로 낮거나 혹은 유사한 농도 수준이었다(Fig. 1). 또한 미역도 이전의 국내 연구사례(Mok *et al.*[2005])와 유사하였으며, 대부분의 중금속은 뉴질랜드(Smith *et al.*[2010]), 스페인(Besada *et al.*[2009]), 이탈리아(Caliceti *et al.*[2002])보다 상대적으로 낮았다. 한편, 기준문헌자료의 경우 시료 가공 유무가 정확히 표기 되어있지 않았으며, 해조류에 대한 최근 연구자료가 충분하지 않아 중금속 절대농도 비교에 있어 매우 제한적이었다. 따라서 해조류가 유망한 식량자원으로 촉망받는 만큼 보다 많은 추가연구가 수행되어야 할 것으로 판단되어진다.

3.2 가공 김과 미가공 김에서의 중금속 축적

가공된 김과 미가공 김에서 검출된 중금속 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 김의 경우 해조류로서 상품화시키기 위해 가공단계를 거치

Table 2. Concentration of heavy metals in the processed seaweeds collected from the different areas in the Korean coast

Species	Areas	Heavy metal concentrations (mg/kg, dry weight)								
		Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Fe	Hg
<i>Porphyra</i> sp.	Seocheon	5.71	0.85	0.48	0.66	0.31	19.6	33.8	141	0.007
	Daecheon	5.84	1.81	0.12	0.57	0.34	17.3	40.4	167	0.006
	Buan	6.04	1.56	0.24	0.46	0.26	13.5	34.8	111	0.005
	Shinan	8.64	4.73	0.03	0.53	0.27	16.3	57.7	135	0.005
	Goheung	6.81	1.27	0.08	0.50	0.17	24.0	48.3	150	0.008
	Jangheung	5.68	0.70	0.86	0.55	1.49	24.4	36.1	114	0.004
	Wando	5.34	0.96	ND	0.46	0.28	26.4	27.1	146	0.005
	Haenam	5.02	0.69	0.05	0.59	0.19	32.8	29.1	103	0.005
	Jindo	6.99	1.37	0.06	0.48	0.32	19.5	31.0	214	0.006
Average	6.23±1.10	1.55±1.26	0.24±0.29	0.53±0.07	0.40±0.41	21.5±5.96	37.6±9.86	142±33.9	0.006±0.001	
<i>Laminaria</i> sp.	Goheung	1.51	0.36	ND	0.31	0.08	52.1	5.3	18.4	0.011
	Jangheung	1.73	0.23	0.06	0.23	0.15	53.4	6.3	102	0.020
	Wando	5.41	1.78	ND	0.49	0.12	64.5	8.2	93.6	0.018
	Haenam	2.70	0.05	0.49	0.25	0.23	37.1	6.3	152	0.016
	Jindo	1.34	0.47	ND	0.20	0.12	58.8	4.3	23.6	0.010
Average	2.54±1.69	0.58±0.69	0.28±0.30	0.30±0.11	0.14±0.06	53.2±10.3	6.1±1.46	78.1±56.8	0.015±0.004	
<i>Undaria</i> sp.	Taeon	1.35	0.17	0.06	0.15	0.30	24.5	6.3	52.9	0.006
	Shinan	4.29	1.39	0.19	0.66	0.74	28.5	17.8	91.8	0.012
	Goheung	5.14	0.75	0.35	0.44	0.40	24.1	21.0	85.9	0.011
	Jangheung	4.34	0.74	0.26	0.27	0.50	22.4	20.4	149	0.008
	Wando	5.28	1.27	0.33	0.34	0.62	30.9	18.3	82.3	0.009
	Haenam	3.96	0.51	0.25	0.22	0.41	30.4	13.4	72.4	0.025
	Jindo	3.46	0.71	0.27	0.11	0.45	41.5	6.9	40.3	0.005
	Tongyeong	5.17	0.89	0.48	0.55	0.81	31.0	8.5	79.2	0.011
Average	4.12±1.29	0.80±0.39	0.27±0.12	0.34±0.19	0.53±0.18	29.2±6.02	14.1±6.13	81.8±32.5	0.011±0.006	
Total average	4.63±1.95	1.06±0.96	0.26±0.22	0.41±0.17	0.39±0.31	31.5±14.2	21.9±15.4	105±49.0	0.010±0.006	

ND=Not detected

Table 3. Average concentration of heavy metals in the cultured laver from the different areas in the Korean coast

Areas	Heavy metal concentrations(mg/kg, dw)									No.of Samples
	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Fe	Hg	
Gunsan	8.96	1.21	0.82	0.86	0.69	23.2	36.0	723	0.006	24
Muan	16.9	0.40	1.12	0.74	0.81	29.8	32.5	630	0.006	4
Buan	8.82	0.49	0.78	0.32	0.91	9.59	18.0	290	0.006	12
Shinan	9.31	0.88	1.30	0.81	0.79	34.0	57.7	532	0.006	6
Haenam	7.92	0.72	0.80	0.68	1.04	20.7	21.4	609	0.005	2
Average	10.4±3.68	0.74±0.32	0.96±0.23	0.68±0.21	0.85±0.13	23.5±9.37	33.1±15.6	557±163	0.006±0.001	48

며 이러한 과정 중에 중금속에 의한 오염이 발생 할 것으로 예상되었으나, Cd과 Zn을 제외한 7종의 중금속이 가공된 김에 비해 미가공 김에서 상대적으로 높은 평균 농도를 나타내었으며(Table 2, 3), Cu, Pb, Ni, Fe의 경우 가공된 김에 비해 미가공 김이 통계적으로 유의하게 높은 농도를 나타내었다($p < 0.05$, Fig. 2). 이전 연구에서도 가공김(Fe 120 mg/kg, Hwang[2013])에 비해 양식장에서 직접 채취한 김(Fe 530.4 mg/kg, Lee and Sung[1980])에서 약 5배 높은 농도를 나타내어 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 가공과정에서 특정중금속이 농축되어진 조직의 제거 등에 의해 중금속 농도가 감소할 가능성이 있으나, 이에 대한 면밀한 조사가 필요할 것으로 판단된다. 가공된 김에서의 중금속 함량은 $Fe > Zn > As > Cu > Cd > Cr >$

$Ni > Pb > Hg$ 순으로 높은 평균농도를 나타내었으며, 미가공 김에서의 중금속 함량은 $Fe > Zn > As > Cu > Pb > Ni > Cd > Cr > Hg$ 순으로 높은 평균농도를 나타내었다.

3.3 해조류의 중금속 성분간 상관관계

해조류에 함유된 중금속 성분간의 상관관계는 Table 4에 나타냈다. 미가공 김에서 Cr-Fe($r=0.908$) 사이에 높은 상관관계를 나타내었으며($p < 0.05$), 가공 김에서는 Cu-Cd($r=0.872$), Cu-Zn($r=0.822$), Cd-Zn($r=0.811$), Pb-Ni($r=0.875$) 사이에서 매우 높은 상관관계를 나타내었다($p < 0.01$). 가공된 다시마에서 Cu-Cr($r=0.900$), Cu-Zn($r=0.908$), Cd-Cr($r=0.901$), Ni-Fe($r=0.886$)간에 높은 상관관계를

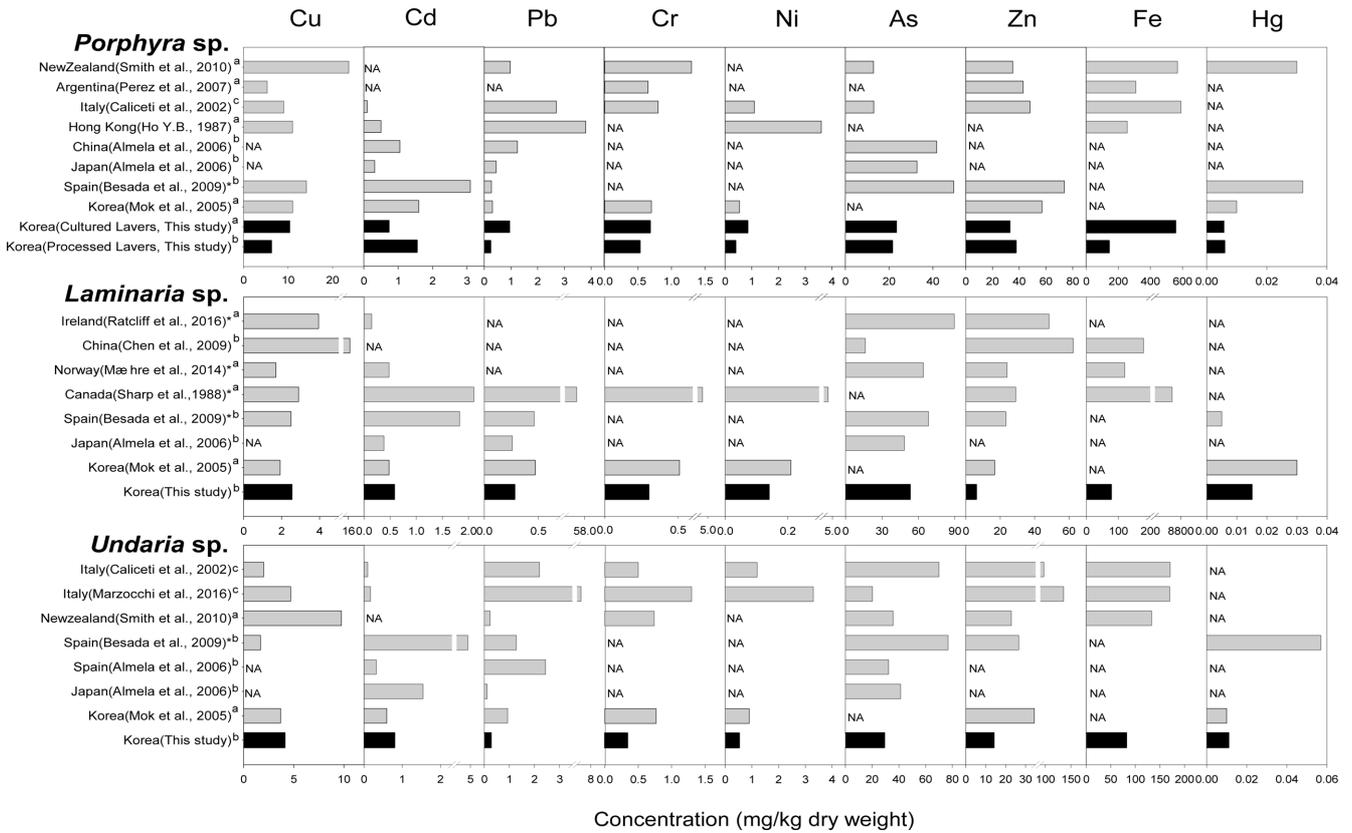


Fig. 1. Comparison of trace metal concentrations in the seaweeds from different countries (*Maximum value, NA=Not Analysed; a=Coast; b=Market; c=Lagoon).

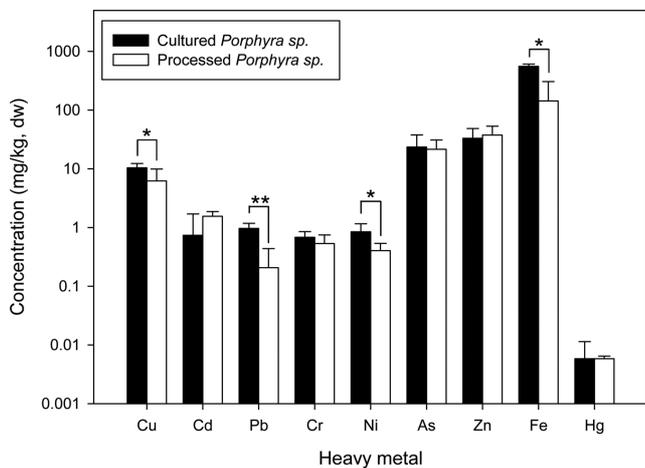


Fig. 2. Comparison of heavy metal concentrations in cultured *Porphyra sp.* and processed *Porphyra sp.* (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$).

나타내었으며($p < 0.05$), 가공된 미역에서는 Cu-Pb($r = 0.849$)에서 높은 상관관계를 보였고($p < 0.01$), Cu-Cd($r = 0.713$), Cd-Ni($r = 0.792$), Cr-Zn($r = 0.712$), Cr-Fe($r = 0.788$), Zn-Fe($r = 0.748$)간에 높은 상관관계를 나타내었다($p < 0.05$).

가공 김과 미가공 김에서 검출되어진 중금속 간의 상관관계를 알아본 결과, 가공 김과 미가공 김에서 상관관계가 유의하게 높은 금

속조합에서는 일치하는 것이 없었다. 만약 가공과정 중 농도변화가 없다면 가공 김이나 미가공 김 모두에서 좋은 상관관계를 보이는 중금속들의 쌍이 일치하여야 하나, 가공 김에서 중금속간의 상관관계는 미가공 김에서의 양상과 매우 다르다. 이 결과로부터 가공과정에서 여러 중금속의 제거율이 다르게 작용하는 것으로 예상되어진다. 또한 각 공정단계별로의 제거 효율에 대한 연구 또한 향후 진행되어야 할 것으로 판단되어진다.

3.4 해조류 섭취에 따른 중금속 안전성평가

국민건강통계(MOHW[2015])에 따르면 국민 전체의 1일 해조류 섭취량은 21.3 g으로 이 중 85%(18.1 g)가 육수용 식품으로, 15%(3.2 g)를 육수와 식품으로 섭취하는 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 육수와 식품과 육수용 식품을 이용한 해조류 주간섭취량을 이용하여 PTWI 대비 위해도(%)를 계산하여 해조류를 통해 섭취되는 중금속에 대한 안전성을 평가하였다(Table 5).

해조류의 경우 생물형태(Raw seaweed)과 조리예 의한 육수를 통해 인체에 섭취된다. 육수의 해조류로 인한 Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, As, Zn, Fe, Hg의 주간섭취량은 각각 1.936 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.443 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.109 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.171 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.163 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 13.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 9.157 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 43.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.004 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다. 육수용 해조류의 경우 육수만 우려내고 해조류는 버리므로 육수 속에 있는 중금속을 분석하여야 섭취량을 알 수 있다. Garcia-Sartal *et al.*[2013]에 의하면 해조류에서

Table 4. Pearson product-moment correlation coefficient for heavy metals of processed laver (*Porphyra* sp.), cultured laver (*Porphyra* sp.), processed sea tangle (*Laminaria* sp.) and processed sea mustard (*Undaria* sp.) in Korean coast

	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Zn	Fe	Hg
Cu		△** ■*	■**	●*			△** ●*		
Cd				●*	■*		△**		
Pb					△**				
Cr							■*	▲* ■*	
Ni								●*	
As									
Zn								■*	
Fe									
Hg									

▲Cultured laver, △ Processed laver, ● Processed sea tangle, ■ Processed sea mustard.

*pearson's correlation at $p < 0.05$.

**pearson's correlation at $p < 0.01$.

Table 5. Comparison of total weekly intakes of heavy metals from processed seaweeds with PTWI established by FAO/WHO

Metals	Total average concentration (mg/kg)	Ingestion rate (g/day)		Weekly intake (µg/kg bw)		Total weekly intake (µg/kg bw)	PTWI (µg/kg bw)	Hazardous level (%)
		raw seaweed	cooking water	raw seaweed	cooking water			
Cu	4.63			1.94	5.80	7.74	3500	0.2
Cd	1.06			0.44	-	0.44	5.83	7.6
Pb	0.26			0.11	-	0.11		-
Cr	0.41			0.17	0.31	0.48		-
Ni	0.39	3.2	18.1	0.16	0.45	0.61		-
As	31.5			13.17	47.7	60.87		-
Zn	21.9			9.16	4.97	14.13	7000	0.2
Fe	105			43.91	54.7	98.61	5600	1.8
Hg	0.01			0.004	-	0.004	4	0.1

bw=body weight

중금속이 육수로 용출되는 함량이 평균 Cu 52.9%, Cr 32.1%, Ni 48.8%, As 64%, Zn 9.6%, Fe 22%로 나타났다. 이러한 값을 고려하였을 때 육수로 인해 섭취하게 되는 중금속의 주간섭취량은 Cu, Cr, Ni, As, Zn, Fe이 각각 5.8 µg/kg, 0.31 µg/kg, 0.45 µg/kg, 47.7 µg/kg, 4.97 µg/kg, 54.7 µg/kg으로 나타났다. 한편, Cd, Pb, Hg의 조리예에 의해 중금속이 육수로 용출되는 양에 대한 자료가 마련되어 있지 않아 육수용 해조류 섭취에 따른 1인 주간섭취량을 계산할 수 없었다. Cu, Cd, Zn, Fe, Hg의 PTWI 대비 위해도(%)는 0.22%, 7.6%, 0.2%, 1.76%, 0.2%로 낮은 수준을 나타내었으며, 나머지 금속 중 Pb와 As는 2011년 독성에 대한 기존의 잠정주간섭취허용량(PTWI) 값의 유지가 적절하지 못하다는 국제 식품첨가물위원회(JECFA)의 판단 하에 폐지되어 비교할 수 없었으며, Cr과 Ni의 경우 JECFA에서 제시한 값이 없어 비교가 불가능했다(JECFA[2014]). 따라서 본 연구 대상인 중금속 9가지 중 PTWI가 설정되지 않은 4가지를 제외한 5가지 중금속에 의한 인체 위해성은 미비하다고 판단된다.

Cd>Pb>Cr>Ni>Hg 순으로 높게 나타났다. 중간 중금속농도는 다시마에서 Zn보다 As가 높게 나온 것을 제외하고 금속간의 함량차이는 크게 나타나지 않았다. 미가공 김과 가공 김의 중금속 농도를 비교한 결과 미가공 김이 가공된 김보다 Cd와 Zn을 제외한 7종의 중금속 농도가 높았고 특히 Fe의 경우 미가공 김이 가공된 김보다 약 5배 높아 가공과정 중에서 Fe의 소실이 예상되어진다. 중금속 성분 간 상관관계는 미가공 김에서 Cr-Fe간에 통계적으로 유의한 상관관계를 나타내었고, 가공된 김에서 Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Zn, Pb-Ni간에 통계적으로 유의한 상관관계를 나타내었으며, 다시마에서 Cu-Cr, Cu-Zn, Cd-Cr, Ni-Fe간에 높은 상관관계를 나타내었고 미역에서는 Cu-Cd, Cu-Pb, Cd-Ni, Cr-Zn, Cr-Fe, Zn-Fe간에 높은 상관관계를 나타내었다. 해조류를 통한 Cu, Cd, Zn, Fe, Hg의 일인 주간섭취량은 잠정주간섭취허용량의 0.2%, 7.6%, 0.2%, 1.8%, 0.2%수준으로 확인되어, 해조류 섭취에 따른 인체 위해성은 낮으므로 해조류 내 중금속 함량은 안전한 농도수준으로 판단된다.

4. 결 론

미가공 김과 가공된 해조류(김, 다시마, 미역)에서 중금속 함량을 분석하였다. 가공 해조류 내 중금속의 농도는 Fe>As>Zn>Cu>

후 기

본 연구는 2014년 해양수산부 <해조류 어장환경기준설정 연구> 사업에 의해 지원되었으며, 일부는 BK21플러스사업 및 2014년도

미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단<기초과학 연구지원사업, NRF-2014R1A1A3053572>사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] Almela, C., Clemente, M.J., Vélez, D. and Montoro, R., 2006, "Total arsenic, inorganic arsenic, lead and cadmium contents in edible seaweed sold in Spain", *Food Chem. Toxicol.*, Vol. 44, 1901-1908.
- [2] Besada, V., Andrade, J.M., Schultze, F. and González, J.J., 2009, "Heavy metals in edible seaweeds commercialised for human consumption", *J. of Marine Syst.*, Vol. 75, 305-313.
- [3] Bocanegra, A., Bastida, S., Benedi, J., Rodenas, S. and Sánchez-Muniz, F.J., 2009, "Characteristics and nutritional and cardiovascular-health properties of seaweeds", *J. of Medicinal Food*, Vol. 12, No. 2, 236-258.
- [4] Burtin, P., 2003, "Nutritional value of seaweeds", *Electron. J. Environ., Agric. Food Chem.*, Vol. 2, No. 4, 498-503.
- [5] Caliceti, M., Argese, E., Sfriso, A. and Pavoni, B., 2002, "Heavy metal contamination in the seaweeds of the Venice lagoon", *Chemosphere*, Vol. 47, No. 4, 443-454.
- [6] Chen, L., Lin, L., Yu, Q., Yan, X., Hang, W., He, J. and Huang, B., 2009, "Semiquantitative multielemental analysis of biological samples by a laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometer", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, Vol. 20, No. 7, 1355-1358.
- [7] 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", *Korean J. Food Cookery Sci.*, Vol. 14, No. 1, 58-32.
- [8] Davis, T.A., Volesky, B. and Mucci, A., 2003, "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", *Water Res.*, Vol. 37, No. 18, 4311-4330.
- [9] FAO, Food and Agriculture Organization, 2013, *The State of World Fisheries and Aquaculture*, FAO Fisheries and Aquaculture Department.
- [10] Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1981, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, New York, 486.
- [11] Fuge, R. and James, K.H., 1973, "Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan Bay, Wales", *Mar. Chem.*, Vol. 1 No. 4, 281-293.
- [12] García-Sartal, C., del Carmen Barciela-Alonso, M., Moreda-Piñeiro, A. and Bermejo-Barrera, P., 2013, "Study of cooking on the bioavailability of As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Se and Zn from edible seaweed", *Microchem. J.*, Vol. 108, 92-99.
- [13] Ho, Y.B., 1987, "Metals in 19 intertidal macroalgae in Hong Kong waters", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 18, No. 10, 564-566.
- [14] Hsieh, Y.J. and Jiang, S.J., 2012, "Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS procedures for arsenic speciation in seaweeds", *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 60, No. 9, 2083-2089.
- [15] Hwang, E.S., 2013, "Composition of Amino Acids, Minerals, and Heavy Metals in Differently Cooked Laver (*Porphyra ten-
era*)", *Prev. Nutr. Food Sci.*, Vol. 42, No. 8, 1270-1276.
- [16] Hwang, Y.O., Kim, M.S., Park, S.G. and Kim, S.J., 2007, "Contents of lead, mercury, and cadmium in seaweeds collected in coastal area of Korea", *Anal. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 3, 227-236.
- [17] JECFA, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2014, <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx>.
- [18] Jeong, W.G., Cho, S.M. and Lee, S.J., 2014, "Physicochemical Characteristics and Heavy Metal in the Surface Sediments of Marine Shellfish Farming Waters in Anjung Bay, Korea", *Korean J. Malacol.*, Vol. 30, No. 4, 421-428.
- [19] Jiménez-Escrig, A. and Sánchez-Muniz, F.J., 2000, "Dietary fibre from edible seaweeds: Chemical structure, physicochemical properties and effects on cholesterol metabolism", *Nutrition Research*, Vol. 20, No. 4, 585-598.
- [20] Kang, J.H., Lee, S.J., Jeong, W.G. and Cho, S.M., 2012, "Geochemical Characteristics and Heavy Metal Pollutions in the Surface Sediments of Oyster Farms in Goseong Bay, Korea", *Korean J. Malacol.*, Vol. 28, No. 3, 233-244.
- [21] Khan, N., Ryu, K.Y., Choi, J.Y., Nho, E.Y., Habte, G., Choi, H. and Kim, K.S., 2015, "Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea", *Food Chem.*, Vol. 169, 464-470.
- [22] Khelifi, R. and Hamza-Chaffai, A., 2010, "Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: a review", *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol. 248, No. 2, 71-88.
- [23] Kim, D.G., Park, J.B. and Lee, T.K., 2013, "Analysis of biochemical compositions and nutritive values of six species of seaweed", *Journal of Life Science*, Vol. 23, No. 8, 1004-1009.
- [24] Kim, J.H., Mok, J.S. and Park, H.Y., 2005, "Trace Metal Contents in Sea weeds from Korean Coastal Area", *Prev. Nutr. Food Sci.*, Vol. 34, No. 7, 1041-1051.
- [25] Kim, K.T., Ra, K.T., Kim, J.K., Kim, E.S., Kim, C.K. and Shim, W.J., 2015, "Distribution of Dissolved Heavy Metals in Surface Seawaters Around a Shipyard in Gohyun Bay, Korea", *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, Vol. 18, No. 1, 36-44.
- [26] Kim, S.Y., Sidharthan, M., Yoo, Y.H., Lim, C.Y., Joo, J.H., Yoo, J.S. and Shin, H.W., 2003, "Accumulation of Heavy Metals in Korean Marine Seaweeds", *Algae*, Vol. 18, No. 4, 349-354.
- [27] KOSIS, Korean Statistical Information Service, 2010, http://kosis.kr/nsportalStats/nsportalStats_0102Body.jsp?menuId=6.
- [28] KREI, Korea Rural Economic Institute, 2013, *Food Balance Sheet*, pp. 12.
- [29] Kuyucak, N. and Volesky, B., 1989, "Accumulation of cobalt by marine alga", *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 33 No. 7, 809-814.
- [30] Larrea-Marín, M.T., Pomares-Alfonso, M.S., Gomez-Juaristi, M., Sanchez-Muniz, F.J., and De La Rocha, S.R., 2010, "Validation of an ICP-OES method for macro and trace element determination in Laminaria and Porphyra seaweeds from four different coun-

- tries”, J. Food Compos. Anal., Vol. 23, No. 8, 814-820.
- [31] Lee, H.J. and Kim, G.B., 2010, “Concentration of Heavy Metals in Octopus minor in Seosan, Chungnam and Food Safety Assessment”, Fish Aquatic Sci., Vol. 43, No. 3, 270-276.
- [32] Lee, J.H. and Sung, N.J., 1980, “The content of Minerals in Algae”, Prev. Nutr. Food Sci., Vol. 9, No. 1, 51-58.
- [33] Lobban, C.S. and Harrison, P.J., 1994, “Seaweed ecology and physiology”, Cambridge University Press, 366.
- [34] Mæhre, H.K., Malde, M.K., Eilertsen, K.E. and Elvevoll, E.O., 2014, “Characterization of protein, lipid and mineral contents in common Norwegian seaweeds and evaluation of their potential as food and feed”, J. Sci. Food Agric., Vol. 94, No. 15, 3281-3290.
- [35] Marzocchi, M., Badocco, D., Piovan, A., Pastore, P., Marco, V.D., Filippini, R. and Caniato, R., 2016, “Metals in *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar and *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt edible seaweeds growing around Venice(Italy)”, J. Appl. Phycol., (In press).
- [36] MOHW, Ministry of Health & Welfare, National nutrition survey, 2015, Korea Health Statistics (II) 2014 : Korea National Health and Nutritional Examination Survey (KNHANES VI-2), Sejong, Korea, 105 pp.
- [37] Mok, J.S., Park, G.Y. and Kim, J.H., 2005, “Trace Metal Contents and Safety Evaluation of Major Edible Seaweeds from Korean Coast”, Prev. Nutr. Food Sci., Vol. 34, No. 9, 1464-1470.
- [38] Mok, J.S., Shim, K.B., Lee, T.S., Song, K.C., Lee, K.J., Kim, S.G. and Kim, J.H., 2009, “Heavy Metal Contents in Wild and Cultured Fishes from the Korean Coasts”, Fish Aquatic Sci., Vol. 42, No. 6, 561-568.
- [39] Otte, M.L., 2006, “Environmental Toxicology-Biological and Health Effects of Pollutants by Ming-Ho Yu”, Geogr J., Vol. 172, No. 2, 180-180.
- [40] Park, C.S., Wi, M.Y. and Hwang, E.K., 2008, “The Concentrations of Heavy Metals in the Seawater, sediment and Seaweed in Mokpo Coastal Region, Southwestern Coast of Korea”, J. Ecol. Environ., Vol. 26, No. 4, 303-310.
- [41] Pérez, A.A., Fariás, S.S., Strobl, A.M., Pérez, L.B., López, C.M., Piñeiro, A., Roses, O. and Fajardo, M.A., 2007, “Levels of essential and toxic elements in *Porphyra columbina* and *Ulva* sp. from San Jorge Gulf, Patagonia Argentina”, Sci. Total Environ., Vol. 376, No. 1, 51-59.
- [42] Ratcliff, J.J., Wan, A.H. L., Edwards, M.D., Soler-Vila, A., Johnson, M.P., Abreu, M.H., and Morrison, L., 2016, “Metal content of kelp (*Laminaria digitata*) co-cultivated with Atlantic salmon in an Integrated Multi-Trophic Aquaculture system”, Aquaculture, Vol. 450, 234-243.
- [43] Ryu, K.Y., 2014, “Application of HPLC-ICP-MS for Arsenic Speciation in Seaweeds from South Korea”, Ph.D. Thesis, chosun university, Korea.
- [44] Ryu, K.Y., Shim, S.L., Hwang, I.M., Jung, M.S., Jun, S.N., Seo, H.Y., Park, J.S., Kim, H.Y., Om, A.S., Park, K.S. and Kim, K.S., 2009, “Arsenic Speciation and Risk Assesment of Hijiki (*Hizikia fusiforme*) by HPLC-ICP-MS”, Korean J. Food Sci. Technol., Vol. 41, No. 1, 1-6.
- [45] Sharp, G.J., Samant, H.S. and Vaidya, O.C., 1988, “Selected metal levels of commercially valuable seaweeds adjacent to and distant from point sources of contamination in Nova Scotia and New Brunswick”, Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 40, No. 5, 724-730.
- [46] Size Korea, 2010, <http://sizekorea.kats.go.kr>.
- [47] Smith, J.L., Summers, G., and Wong, R., 2010, “Nutrient and heavy metal content of edible seaweeds in New Zealand”, N. Z. J. Crop Hortic. Sci., Vol. 38, No. 1, 19-28.
- [48] Sun, C.I., Lee, Y.J., An, J.H. and Lee, Y.W., 2014, “Speciation and Ecological Risk Assessment of Trace Metals in Surface Sediments of the Masan Bay”, J. Oceanol. Soc. Korea, Vol. 19, No. 2, 155-163.

Received 19 April 2016

1st Revised 15 June 2016, 2nd Revised 8 August 2016

Accepted 10 August 2016