Kor. J. Food Hygiene 8(4), 231-240(1993)

우리나라 일부연안 해산 어류 중의 중금속 함량에 관한 연구

성덕화 · 이용욱
서울대학교 보건대학원 환경보건학과

A Study on the Content of Heavy Metals of Marine Fish in Korean Coastal Water

Duck-Wha Sung, Yong-Wook Lee
Department of Environmental Health Graduate School of Public Health Seoul National University

ABSTRACT—This study was carried out to find out the content of injurious heavy metals, such as mercury, lead, cadmium and arsenic of marine fish which had been captured in adjacent sea of Korea. From March, 1 to April, 30 in 1993, 60 sample of fishes were collected the adult fish and young fish. These samples were analyzed by the Mercury Analyzer and Inductively Coupled Plasma Emission Spectro Analyzer. The results of the study were summarized as follows: (1) The content of mercury in *Theragra chalcograma* was 0.112± 0.034 ppm which was higher than other fishes, but *Pseudosciaena manchurica* and *Pampus argenteus* had lower (P<0.05). Although lead content of *Trichiurus lepturus* was 0.359± 0.056 ppm, which was higher than other fishes. The lead content of *Theragra chalcograma* had lower to the almost same level. The cadmium content of the *Theragra chalcograma* was 0.069± 0.010 ppm which was higher than other samples, but *Pseudosciaena manchurica* had 0.039± 0.020 ppm to the lower level. Though there was some fluctuation in the arsenic content which was 0.433~3.752 ppm, the arsenic content of *Theragra chalcograma* was 3.752± 2.873 ppm which was the higher than any other fishes. But there are not statistical significances. (2) Heavy metal content by the maturity of the fishes: Mercury content of the old *Pseudosciaena manchurica* was 0.055± 0.15 ppm comparing to the young's result of 0.030± 0.009 ppm (P<0.05). Though there were some differences according to the maturity, but there was no statistical significance. (3) In view of the correlation of the heavy metal content, for *Pseudosciaena manchurica*, high correlation was founded to r=0.6437 between mercury and cadmium (P<0.05). Though the content of mercury, arsenic, cadmium and lead had positive correlation (r=0.2725) and negative correlation (r= −0.3958), but there was no significance at all. The other fishes were not found correlation between the heavy metal content. Positive correlation was found between age with mercury in *Pseudociaena manchurica* (r=0.7018, P<0.05). The negative correlation of age with lead content in the *Pseudociaena manchurica* was significant (P<0.05). The correlation coefficient was r= −0.7623. The age with mercury content in *Coloabis saira* had high correlation (r=0.7201, P<0.05). Through the above analysis, it can get conclusion that injurious heavy metal content of the fishes in Korea such a mercury, lead, cadmium and arsenic were at the level of natural content. At present, guidelines of maximum residue level allowed at foreign countries about the injurious heavy metal have been used according to the kinds of fish but our government guideline for the marine fishes in only total mercury below 0.7 ppm and lead below 2 ppm. So more aggressive guidelines for the allowance level of heavy metals in marine fishes are required for the safety of foods.

Received for publication January 5, 1993
Reprint request: Y.-W. Lee at the above address

옛부터 인간은 생활을 영위하기 위하여 자연에서 생산된 목재, 광물, 화석연료, 어류 등을 이용하여 생산활동 즉 광공업, 농업, 어업을 행하여 왔다.[1]

그러나 1960년대 이후 근대산업사회에 접어 들면서 지속적인 경제개발로 산업의 급속한 발전과 인구의 도시 집중화에 따른 다양한 소비생활로 인하여 과거에는 문제시 되지 않았던 각종 유독성 화학물질 즉 불완전하게 처리된 생활오수, 산업폐수 및 고체폐기물, 그리고 농약의 과다사용으로 농경지에서 유출되는 잔류농약 등이 하천 및 연안해수에 유입되어 환경오염을 유발시킴으로서 생태계의 변화와 함께 국민의 건강을 위협하는 커다란 저해요인으로 인식되고 있다.

하천이나 해수에 유입된 오염물질은 희석, 확산, 분해 등으로 점차 감소되지만 이와는 반대로 식품 또는 어패류에 있어서는 먹이연쇄(food chain) 과정을 통하여 체내에 생물농축이 되고 있어, 오염의 상태가 인체에까지 위해를 미치므로 국민보건상 사회적 문제가 되고 있는 것은 주지의 사실이다.[2,3]

특히 체내에 축적성이 강한 납, 수은, 카드뮴, 비소같은 유해중금속은 생물체내의 필수미량금속인 철, 아연 및 구리 등의 중금속과 유사한 화학적 성질을 가지고 있어 자연상태나 생활환경에서도 함께 존재하거나 상호작용으로 영향을 받는 것으로 알려져 있으며,[4] 공중보건상 매우 중요하게 다루어지는 물질로서 환경 중의 여러 경로를 통하여 우리 몸안으로 섭취되어 장기간에 걸쳐 체내에 축적되면 치료가 어려운 급·만성 질환의 건강장해를 일으키게 된다.[5]

1950년대에 일본에서 처음 발생한 사건으로 공장폐수 중에 포함된 수은이 해저의 혐기성 상태에서 메칠수은으로 변화하여 이 메칠수은에 오염된 어패류를 섭취한 사람들의 집단 중독사고인 Minamata 수은중독[6,7]과 1955년 일본의 광산폐수로 인하여 발생한 Itai-Itai병과 같은 카드뮴 중독은 막대한 인명 피해를 내어 중금속에 의한 환경오염에 대해 전세계적으로 경각심을 불러 일으킨 바 있다.[8]

FAO/WHO에서는 1976년에 수산식품 중의 중금속 함량에 대한 국제허용 기준을 설정하기 위한 사업을 진행시킴과 동시에 하천이나 해안지역을 중심으로 유해중금속류의 함량에 관한 조사 연구가 시작되었으며[9] 세계각국에서도 식품오염의 실태와 추이변화를 조사하여 허용기준을 설정하는 추세에 있다.[10] 우리나라에서도 외국과 마찬가지로 해양오염방지법에 연안오염 특별관리지역 지정과 해양별 수질기준 설정 등 오염방지 강화 조치를 하고 있으며[11] 각종 농산물[12-19]과 담수어[20-24] 및 일부 해산물[25-31] 중의 중금속 함량에 관한 조사 연구 결과도 보고되어 중금속에 의한 오염정도를 파악할 수 있는 자료로 활용되고 있다.

중금속에 의한 환경오염 문제가 현재 상태에서 인체에 어떤 장애나 질병을 유발하는 것은 아니지만 앞으로 이러한 문제가 야기될 수 있는 가능성이나 위험성이 있을 수 있기 때문에 이를 미연에 방지하고 대처하기 위한 방안의 모색이 필요할 것으로 제시되고 있다.[32]

특히 우리나라에서는 최근 국민소득수준이 향상됨에 따라 건강증진에 대한 관심이 높아지고 있어 식품소비형태가 지방질이 많은 육류소비보다는 양질의 단백질 공급원으로서 더 높은 대체관계에 있는 어패류의 소비를 더 많이 하고 있는 것으로 보고되고 있다. 앞으로 어패류의 영양학적 우수성 및 품목의 다양성으로 인하여 소비율은 더 증가할 가능성이 높다고 하겠다. 따라서 안전한 수산물 공급 대책이 절실히 요구되고 있는 바이다.

이에 본 연구에서는 연근해에서 어획, 유통되는 어류 중 소비율이 높은 일부 어종 중의 중금속 오염 실태와 성숙정도에 따른 축적 양상을 파악하여 우리나라 어류의 중금속 오염 정도를 판단하고 허용기준 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

실험재료 및 방법

실험재료

1993년 3월부터 4월까지 우리나라 연근해에서 어획 유통되는 주요어종 중 한국농촌경제연구원의 식품수급표[33]에 소비량이 많은 것으로 나타난 조기, 갈치, 꽁치, 병어, 명태, 고등어 등 6종을 실험재료로 하였다. 이들 어종은 국립수산진흥원의 연근해 주요어종의 생태와 어장[34]에 나타난 생활사를 참고로 길이와 중량에 따라 성어군과 치어군으로 분류하고 각 군별로 5마리씩 임의선정하여 해당 연안(인천, 부산, 속초)의 어시장 및 수협에서 총 60건을 수집하였다.

Table 1. Operating condition of mercury analyzer for the analysis of mercury in fishes

Heating Condition	Low Mode
	Pannel time-1st step 4 min
	2nd step 6 min
Measuring range	20 ng, 10 mV Rec. F.S
Additive	M[1)]+Sample+M+B[2)]+M
Washing liquid	Distiled deionized water
Gas flow rate[3)]	Combustion: 0.5
(1/min)	Carrier: 0.2

[1)] M: sodium carbonate anhydrous+calcium hydroxide=1+1 (w/w), [2)] B: aluminium oxide, [3)] Purified air.

수집한 각 어종을 흐르는 수돗물로 씻고 증류수로 재차 씻어 물기를 완전히 제거한 후 크기(중량, 길이)를 측정한 다음 머리, 아가미, 내장, 꼬리 부분을 제거하고 가식부위인 근육과 껍질 부분을 모두 채취하여 이를 homogenizer로 균질하게 혼합하여 즉시 수분을 상압가열건조법(100℃, 3시간)으로 측정하고 그 시료 중의 일부를 취하여 중금속 측정을 위한 검체로 하였다.

시약

시약은 중금속 분석용 특급시약을 사용하였다.

Hg 측정용 시약의 첨가제는 sodium carbonate anhydrous (Nakari Chmical Ltd.)와 calcium hydroxide (Nakari Chemical Ltd.)를 1 : 1 (w/w) 혼합한 것과 aluminium oxide anhydrous를 800℃에서 2시간 가열처리한 후 데시케이터 중에서 건조시켜서 사용하였다.

표준용액

중금속의 원자흡광분석용 (Wako pure chemical Industry Ltd, Osaka, Japan: Factor=1.0 20℃ 1 ml=1000 ug each) 표준원액을 사용하여 Hg는 0.001% L-cystein 용액으로, As는 2차 증류수로, Pb, Cd는 6% H_2SO_4용액으로 각각 0.1, 1,0, 10.0 mg/l와 0.05, 0.5, 5.0 mg/l로 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

분해 및 중금속 측정

Hg의 측정－Mercury analyzer (model SP-3A, Nippon Instrument Co., Japan)를 이용하여 가열기화 금아말감법(Combustion-Gold Amalgamation Method)로 시료 약 0.1 g을 Table 1의 조건으로 측정하였다.

Pb, Cd, As의 측정－Pb, Cd, As의 측정은 보건사회부刊「식품공전」 1991년판 유해성금속 시험법[35)]에 준하였다. 습식분해법으로 전처리된 시료 약 5~10 g을 달아, 250 ml 킬달 플라스크에 넣고 증류수 50 ml, 질산 10~15 ml, 황산 5 ml를 가한 후 혼화하여 12시간 방치한 다음 가열하여 내용물이 암색이 되기 시작하면 질산을 2~3 ml씩 추가하면서 가열을 계속 반복하여 분해양이 미황색내지 미색이 될때까지 분해한 후 시험용액을 전량 50 ml로 조제하여 Table 2의 조건에 따라서 I.C.P Emission Spectro Analyzer (JY 38 Plus ISA, Jobin Yvon, France)로 3회 반복 측정하여 평균값을 구하였으며, blank 용액에 대해서도 같은 가열·분해 조작을 행하여 시험용액을 보정·측정하였다.

회수율 측정－이미 농도를 알고 있는 Pb, Cd, Hg, As의 표준용액을 개별시료에 가하여 각 중금속을

Table 2. Operation condition of ICP emission spectro analyzer

	Pb	Cd	As
Wave length spectrum (nm)	22.353	214.438	193.699
Line gas pressure (psi)	70.0	70.0	70.0
Current gas flow rate (1/min)	12.0	12.0	12.0
Mebulizer: Sample gas pressure (psi)	40.0	40.0	40.0
Carrier gas flow rate (1/min)	0.4	0.4	0.4
Pump rate (ml/min)	1.5	1.5	1.5
Integration period (sec)	10	10	10

Table 3. Recovery rates of added heavy metals in selected fishes

Metals	Recovery Rates (%)
Hg	97.8
Pb	93.4
Cd	98.6
As	95.3

분석할 때와 동일한 조작을 거쳐, 동일 기기로 측정하고 각각의 농도를 구하여 회수율을 측정하였다 (Table 3).

통계처리

모든 결과의 자료는 평균 및 표준편차를 구하는 것을 원칙으로 하였다. 어종별 각 중금속 함량의 평균에 대한 유의성 검증은 α=0.05 수준에서 Least-significant different test로 실시하였다. 성어와 치어에서의 중금속 함량은 T-test로 비교 분석하였으며 어종별로 중량과 길이를 근거로 산정한 연령과 중금속 함량간의 상관관계 그리고 중금속간의 상관관계를 Pearson's correlation coefficient를 구하여 관찰하였다. 통계처리에는 SPSS(Statistical Package for Social Science)[52]을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

어종별 중금속 함량 평가

Table 4는 각 어종별로 Hg, Pb, Cd 및 As의 함량을 나타낸 결과이다. Hg의 함량은 어종별로 다양하게 나타났는데 명태에서 가장 높은 수치인 0.112 ppm이었으며 갈치와 꽁치 및 고등어의 Hg 함량은 거의 비슷하여 각각 0.076 ppm, 0.074 ppm 및 0.069 ppm으로 분석되었다. 병어의 Hg 함량은 0.027 ppm, 조기의 Hg 함량은 0.042 ppm으로 다른 어종에서 분석된 Hg 함량에 비하여 유의적으로 낮은 수준을 나타냈다($P<0.05$). 이와 같은 Hg 함량을 기 보고된 연구결과와 비교해 보면, 서 등[36]의 연구결과에서 나타난 Hg 평균함량인 0.001~0.018 ppm보다 훨씬 높은 수치를 보였으나 권 등[37]의 연구결과와는 비슷한 농도 수준의 경향을 보였다. D'Itri, F.M.[39]는 오염되지 않은 어류에 있어서 수은의 background value는 0.2 ppm 이하라고 보고하였으며, WHO regional office for europe 보고서에서는 오염지역의 Hg 함량이 0.2~0.5 ppm으로 나타났다고 보고하였다. 본 실험에서 분석된 각 어류별 Hg 함량은 이들 자연수준함량보다 훨씬 낮았으며 우리나라 해산 어패류의 총수은 잔류허용기준인 0.7 ppm(심해성 어패류 및 참치류 제외)보다도 매우 낮은 함량분포를 보이고 있어 현재 Hg 함량은 오염된 수준은 아니라고 생각할 수 있다. FAO에서 보고된 외국의 어패류 및 수산제품의 총 수은 규제치[40]는 호주 0.5~1.0 ppm, 카나다, 뉴질랜드, 스위스 등이 0.5 ppm 이하 서독, 미국 1.0 ppm 이하, 이태리 0.7 ppm 이하, 일본 0.4 ppm 이하, 스웨덴 2.0 ppm 이하 등 각국별로 허용기준에 차이가 있는데 본 조사 결과보다도 모두 높은 수치이었다. Harmdy, M.K. 등,[41] Boudou, A. 등[42] 및 Carlos Sorentino[43]는 어패류에 축적되는 Hg은 80~90%가 유기수은으로서 무기수은에 비하여 축적도와 독성이 비교적 크며, 해수어보다는 담수어에서 그 축적정도가 높다고 보고하였다. 우리나라에서도 해수어보다는 담수어의 함량이 더 높게 나타난 결과가 보고되어 위의 결과와 일치하였다.[44]

Pb는 주로 대기, 수질 및 식품오염을 통하여 체내에 흡수되나 수산물을 통한 사람에의 이행은 소량이거나 혹은 무시할 수 있을 정도라고 보고되고 있다.[46] 일반적으로 인체내의 Pb 함량은 120 mg이며, Pb에 의한 중독은 급성중독보다는 만성중독을 일으키는 경우가 더 많은 것으로 알려져 있다. Pb은 조기, 갈치, 병어에서 그 함량이 0.318~0.359 ppm으로 비슷한 수준이었으며 꽁치, 명태, 고등어에서는 이보다 다소 낮은 함량인 0.263~0.286 ppm에 속하는 것으로 나타났다. K. Taymaz[47]가 보고한 연구결과에서 Pb의 함량은 4.37~15.62 ppm으로 상당히 높은 함량치를 나타내었는데 이는 터어키의 Izmit만 부근의 화학공장 및 인구집중에 따른 연안 오염에 기인하는 것으로 지적되고 있다. Pb의 각국 규제치는 호주 1.5~5.0 ppm, 카나다 0.5~10 ppm, 폴란드 2.0 ppm, 홍콩 0.6 ppm, 이태리 2.0 ppm, 네덜란드 0.5~2.0 ppm, 스웨덴 1.0~2.0 ppm 등으로 허용기준을 정하고 있으며, 우리나라 어패류의 Pb 잔류허용기준은 2 ppm으로써 본 연구에서 분석된 Pb 함량은 이들 기준치 이하였다. 본 연구결과에서 나타난 Pb 함량은 자연함량수준 13 ppm에도 훨씬 못 미치

Table 4. The content of heavy metals in edible portion of marine fishes[1] (unit : ppm)

Metals / Fish group	Hg Mean (S.D)	Hg Range	Pb Mean (S.D)	Pb Range	Cd Mean (S.D)	Cd Range	As Mean (S.D)	As Range	Moisture (%)
Peseudosciaena manchurica	0.042[2] (0.017)	0.018 −0.077	0.318^{abc} (0.067)	0.205 −0.463	0.039^{a} (0.020)	0.018 −0.087	0.753^{a} (0.647)	0.050 −2.383	70.59 (2.18)
Trichiurus lepturus	0.076^{b} (0.040)	0.023 −0.132	0.359^{c} (0.056)	0.266 −0.449	0.045^{ab} (0.018)	0.009 −0.067	0.433^{a} (0.067)	0.349 −0.570	64.90 (1.33)
Cololabis saira	0.074^{b} (0.015)	0.048 −0.097	0.286^{ab} (0.104)	0.128 −0.420	0.067^{c} (0.011)	0.046 −0.081	0.658^{a} (0.270)	0.373 −1.204	56.80 (2.93)
Theragra chalcograma	0.112^{c} (0.034)	0.040 −0.162	0.263^{a} (0.072)	0.124 −0.338	0.069^{c} (0.010)	0.053 −0.088	3.752^{b} (2.873)	0.742 −9.374	82.88 (1.35)
Pampus argenteus	0.027^{a} (0.014)	0.010 −0.061	0.340^{bc} (0.092)	0.108 −0.456	0.061^{c} (0.018)	0.038 −0.092	1.558^{a} (1.537)	0.414 −4.548	74.46 (1.09)
Scomber japonicus	0.069^{b} (0.032)	0.038 −0.134	0.281^{ab} (0.068)	0.190 −0.441	0.057^{bc} (0.009)	0.041 −0.069	0.692^{a} (0.207)	0.340 −0.931	65.50 (1.77)
Total	0.067 (0.067)	0.010 −0.162	0.308 (0.082)	0.108 −0.463	0.056 (0.018)	0.009 −0.092	1.308 (1.744)	0.050 −9.374	69.19 (8.45)

[1] Number of sample in each groups = 10.

[2] Mean with different superscript in the same column are significant differences at $\alpha = 0.05$ level by Least-significant different test.

는 매우 낮은 수준이어서 우리나라 연안의 일부 어류는 Pb오염이 되지 않은 것으로 나타났다.

Cd도 역시 명태에서 가장 높은 함량인 0.069 ppm으로 조사되었으며 꽁치, 병어, 고등어, 갈치, 조기 순이나 그 함량이 낮았으며, 기 보고된 연구결과와 비교해 보면, 권 등[38]은 0.017 ppm을 보고하여 이에 비해 본 조사에서 다소 높은 함량을 보였으나, 어류의 Cd 자연함유량이 0.75 ppm인 점을 감안할 때 오염은 우려할 만한 수준은 아닌 것으로 생각된다.

Yamazoe 등[48]은 어류 중의 Cd 함량을 조사한 결과, 성장기간이 길면 길수록 증가한다고 보고하였다. Cd는 소화관에서 흡수가 어려운 금속의 하나이지만, 일단 흡수된 Cd는 체내에 축적되어 배설되지 않는 특징이 있으며, 인체내에서 Cd의 반감기(half time)는 약 30~40년으로 반영구적이다.[49] 현재 우리나라에서 해산 어류 중의 Cd 잔류허용기준을 정하고 있지 않지만 외국의 규제치를 보면, 오스트레일리아 2.0~5.5 ppm, 서독 5.0 ppm, 홍콩 2.0 ppm, 뉴질랜드 1.0 ppm, 스위스 0.1 ppm 이하 등으로 허용기준을 정하고 있다. 본 연구에서는 이 규제치를 초과하는 분석결과는 없는 것으로 나타났다.

본 연구에서 As는 어종별로 또 어종내에서도 개체별로 분석 함량의 차이가 심하였다. 명태에서는 As의 평균함량이 3.752 ppm으로 가장 높은 수준이었으나 개체별로 As의 함량이 0.742~9.374 ppm에 이르는 넓은 범위에 분포되어 있었다. 어종별로는 조기에서 0.753 ppm, 갈치에서 0.433 ppm, 꽁치에서 0.658 ppm, 고등어에서 0.652 ppm이었으며 병어에서는 이보다 다소 높은 수치인 1.558 ppm이었다. As 함량은 국내에서 기 보고된 서등,[36] 권등[37]의 연구결과보다 본 조사 결과 명태에서 높은 함량을 나타내고 있는데 이러한 차이는 시료의 채취 시기 및

오염원에서 방출되는 중금속량의 변화 또는 수중생태계내에서의 생물학적 활성도 변화 등의 차이에 기인하는 것으로 추측할 수 있으나 정확한 판단을 위해서는 같은 시기의 중금속함량조사의 계속적인 연구가 필요하다고 생각된다. 다른 어종에서는 특이한 차이의 변화는 보이지 않았다. 해산물에 함유되어 있는 As는 거의 유기형으로, 당해 생물에 섭취되어 그 생물에 필요한 무독한 화합물형태로 변환하기 때문에 인체에 큰 해가 없는 것으로 알려져 있다.[51)]

따라서 대부분의 수산물에는 As 함량이 많기 때문에 해산물 중의 As 함량의 오염여부를 판단할 때는 먹이 연쇄에 의한 생물농축에 기인하는 점도 함께 고려하여야 한다.

외국의 어패류 및 수산제품의 As 규제치는 오스트레일리아 · 뉴질랜드 1.0 ppm, 카나다 3.5 ppm, 핀란드 5.0 ppm 등으로 허용기준을 정하고 있는데, 본 조사 결과 명태, 병어에서 외국의 규제치를 초과하고 있음을 나타내고 있으나, 이는 오염되어 있는 것이 아닌 자연함량 수준이라고 생각된다.

이상의 결과 어종별 · 개체별로 분석함량에 있어서 넓은 범위의 분포함량을 보였으며 명태에서 Pb를 제외하고는 Hg, Cd, As의 평균함량이 가장 높은 것으로 나타났다. 바다에서 모든 어류는 수온이나 먹이에 따라 계절적으로 이동하여 연안 부근을 회유하는 범위가 넓기 때문에 해당 연안 해수 중의 중금속 함량과는 크게 상관성이 없을 것으로 판단되나 명태의 경우 다른 어종에 비하여 서식수층이 200~350 m로서 비교적 낮고 해저층에서 주로 떼를 지어 다니기 때문에 해저퇴적물 중의 중금속 함량에 의해 영향을 받을 수 있을 것으로 사료된다.[53)]

어종의 성숙도에 따른 중금속 함량

조기의 성숙정도에 따른 중금속의 평균함량은 Table 5와 같다. Table 5에서와 같이 성어나 치어의 Hg와 Pb의 T-test 결과 유의한 차이를 나타내었다 ($P<0.05$). Hg의 경우 성어에서는 0.055 ppm, 치어에서는 0.030 ppm으로 성숙도가 낮은 치어에서 함량이 훨씬 낮은 것을 알 수 있다. 메틸수은의 생체내 반감기(half time)은 120일로서 길며, 장관에서 재흡수되어 체외로 배설되기 어려워서 성장함에 따라 축적량이 증가하는 경향이 있다고 알려져 있다.[1)]

Table 5. Comparision of content of heavy metals according to age in *Pseudosciaena manchuria* (unit : ppm)

	Classification (year)	
	Adult fish (3.2~4.0)	Young fish (1.2~1.4)
Hg	0.055± 0.0151*[1)]	0.030± 0.009
Pb	0.276± 0.049*	0.359± 0.060
Cd	0.044± 0.028	0.034± 0.011
As	1.110± 0.765	0.040± 0.202

[1)] Mean± S.D.

* Significantly different from young fish α=0.05 by T-test.

Pb의 경우 성어에서는 함량이 0.276 ppm이었으나 치어에서는 Pb의 함량이 0.359 ppm으로 성어에 비해 약 30% 정도 높은 수치를 보였다. Pb는 어류조직에 비교적 축적이 덜되고 축적되더라도 조직간에 함량 차이가 없는 것은 납이 조직에서 친화력이 낮고 용해도도 낮아 세포막을 쉽게 통과하지 못하고 배설되기 때문으로 설명되고 있다.[45)] Cd와 As의 함량도 성어가 치어에서 보다 높은 것으로 분석되었으나 통계적으로 유의한 차이는 관찰되지 않았다.

갈치에서 성숙정도에 따라 제시한 각 중금속의 평균 함량은 Table 6과 같다. 성어에서 Hg의 평균 함량은 0.090 ppm이었으며 치어의 Hg 함량은 0.062 ppm으로 다소 낮았다. Pb나 As의 평균 함량은 성어나 치어에서 거의 비슷한 수준이었으며 Cd의 경우 성어보다 치어에서 다소 높은 수치를 나타내어 Vinikour 등[50)]의 실험결과와 일치하였다. 이는 수중농도와 조직내 농도 사이에서 평형상태를 유지하기 위해 조직으로 이동되는 속도보다 Cd의 어류의 성장이 빠르다는 것과 생물농축의 속도는 환경 중 농도에 비례하고, 배설하는 속도는 흡수속도보다 오히려 생물체내 농도에 비례한다는 점 등으로 설명하고 있다.[51)]

꽁치에서도 Hg나 As의 함량은 치어보다 성어에서 더 높았으나 Pb와 Cd의 평균 함량은 치어가 성어보다 각각 12.63%, 7.69%씩 높은 수준이었다(Table 7).

이는 갈치의 경우와 같이 생물체내 농도비에 의한 흡수 및 배설속도 등이 Pb와 Cd의 축적 양상에 영향을 미치는 것으로 추측된다.

Table 6. Comparison of content of heavy metals according to age in *Trichiurus lepturus*

(unit : ppm)

	Classification (year)	
	Adult fish (3.1～3.9)	Young fish (2.5～2.9)
Hg	0.090± 0.037[1)]	0.062± 0.042
Pb	0.335± 0.052	0.383± 0.054
Cd	0.035± 0.021	0.056± 0.008
As	0.429± 0.058	0.437± 0.083

[1)] Mean± S.D.

Table 7. Comparison of content of heavy metals according to age in *Cololabis saira*

(unit : ppm)

	Classification (year)	
	Adult fish (2.4～3.3)	Young fish (1.5～2.4)
Hg	0.081± 0.011[1)]	0.066± 0.001
Pb	0.269± 0.102	0.303± 0.115
Cd	0.065± 0.015	0.070± 0.080
As	0.743± 0.365	0.572± 0.116

[1)] Mean± S.D.

Table 8. Comparison of content of heavy metals according to age in *Theragra Chalcograma*

(unit : ppm)

	Classification (year)	
	Adult fish (4.4～3.3)	Young fish (3.6～4.1)
Hg	0.111± 0.015[1)]	0.113± 0.049
Pb	0.221± 0.082	0.305± 0.020
Cd	0.068± 0.008	0.069± 0.014
As	3.361± 2.211	4.143± 3.649

[1)] Mean± S.D.

Table 9. Comparison of content of heavy metals according to age in *Pampus Argenteus*

(unit : ppm)

	Classification (year)	
	Adult fish (3.0～4.2)	Young fish (1.5～2.0)
Hg	0.024± 0.006[1)]	0.030± 0.020
Pb	0.344± 0.037	0.335± 0.134
Cd	0.061± 0.017	0.061± 0.021
As	1.494± 1.731	1.621± 1.521

[1)] Mean± S.D.

명태와 병어의 성숙정도에 따른 중금속의 평균 함량은 Table 8, 9와 같다.

명태의 경우 성어와 치어에서 Hg의 평균 함량은 약 0.1 ppm으로 비슷하였으며 Cd의 평균 함량은 약 0.07 ppm으로 성어와 치어간에 함량의 차이는 나타나지 않았다. 그러나 Pb와 As의 경우 치어에서 성어보다 높은 함량인 것으로 분석되었다. 명태도 꽁치와 마찬가지로 성숙정도에 따라 Pb와 As의 정확한 축적 양상은 알 수 없으나, 생물체내의 여러가지 특성에 기인되는 것으로 사료된다.

병어는 Hg의 평균 함량이 성어에서 0.024 ppm이었으며 치어에서는 0.030 ppm으로 다른 어류에서의 분석결과와 다르게 치어에서 더 함량이 많은 것으로 나타났으며 As의 평균 함량도 성어에서의 1.494 ppm에 비하여 치어에서 1.621 ppm으로 다소 높은 것으로 분석되었다. 이와 같은 결과는 역시 개체별 조직내 생물농축 양상의 변화에 기인되는 것으로 판단되고 있다.

고등어의 성숙정도에 따른 중금속의 평균 함량은 Table 10과 같다. Cd의 평균 함량은 성어에서 0.054 ppm, 치어에서 0.059 ppm으로 비슷하였으며 다른 중금속의 함량은 치어보다 성어에서 다소 높은 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 어종별 성숙도에 따른 중금속의 축적양상은 다양한 차이를 보여주고 있다. 이러한 차이는 어종별로 성장과정에 따라 섭취하는 먹이가 각각 다르며 또한 어류의 채취시기, 분포해안, 오염물질의 조직에 대한 친화성 및 축적이 이루어지는 조직자체의 대사속도 등 수중환경내 여러가지 조건의 변화 등에 따라 크게 영향을 미칠 것으로 사료되는 바, 앞으로 이 분야에 대한 연구가 좀더 활발히 이루어져야 할 것으로 생각된다.

어종의 각 중금속 함량 및 연령간의 상관관계

Table 11는 조기에서 중금속 함량 간의 상관관계를 나타낸 결과이며, Hg와 Cd간에 $P<0.05$ 수준에서 $r=0.6437$의 높은 양의 상관관계를 나타냈으며

Table 10. Comparison of content of heavy metals according to age in *Scomber japonicus*

(unit : ppm)

	Classification (year)	
	Adult fish (2.7~2.7)	Young fish (1.9~2.7)
Hg	0.072± 0.039[1)]	0.066± 0.028
Pb	0.304± 0.079	0.257± 0.053
Cd	0.054± 0.011	0.059± 0.008
As	0.747± 0.245	0.637± 0.170

[1)] Mean± S.D.

Table 11. Correlation between content of heavy metals in *Pseudosciaena manchurica*

	Pb	Cd	As
Hg	−0.39516	0.6437*	0.2725
Pb		−0.2237	−0.2922
Cd			−0.1982

* α=0.05 (2-tailed significance).

Hg와 As, Hg와 Pb의 함량에는 각각 약한 양의 상관관계(r=0.2725)와 약한 역 상관관계(r=−0.3956)를 나타내었으나 유의적 수준은 아니었다. Pb와 Cd 및 Pb와 As간에서도 약한 역 상관관계를 보였다.

어종의 연령과 중금속 함량간의 상관관계는 Table 12에 제시하였다. 조기에서 연령과 Hg 함량간에 높은 양의 상관관계를 관찰할 수 있었으며 (r=0.7018, P<0.05) 조기의 연령이 많아질수록 Pb 함량은 감소하여 r=−0.7263의 역 상관관계의 결과도 관찰할 수 있었다(P<0.05). Cd와 As의 경우 연령에 따라 약한 양의 상관성을 나타냈지만 통계적인 유의성은 없었다. 꽁치의 연령에 따른 Hg 함량은 통계학적으로 유의한 높은 양의 상관관계를 나타내었다(r=0.7201, P<0.05). Pb와 Cd에서는 역의 상관관계, As에서는 양의 상관관계를 나타내었지만 유의적인 수준은 아니었다. 이 밖에 갈치, 명태, 병어 및 고등어에서는 연령과 중금속 함량간에 유의적인 상관관계를 볼 수 없었다.

Table 12. Correlation between content of heavy metals with age in each fishes

	Hg	Pb	Cd	As
Pseudosciaena manchurica	0.7018*	−0.7263*	0.2346	0.5042
Trichiurus lepturus	0.4618	−0.3153	−0.5450	0.1623
Cololabis saira	0.7201*	−0.2266	−0.2633	0.6131
Theragra chalcograma	0.1501	−0.3781	−0.2322	0.1390
Pampus argenteus	−0.1751	0.0097	0.2319	−0.1522
Scomber japonicus	−0.0590	−0.1447	0.2248	0.3036

* α=0.05 (2-tailed significance).

이상의 결과를 종합해 볼 때 일부 해산 어류의 유해 중금속 중 Hg, Pb, Cd 및 As에 대한 함량을 조사한 결과 모두 자연함량 수준에 불과하였으며 기 보고된 국내외 연구자료와 비교해 본 결과 역시 커다란 차이가 나타나지 않았다. 현재 국외에서 보고된 어류의 중금속 함량에 관한 자료는 많으나 국내에서 보고된 어종별 중금속 분석결과는 그다지 많지 않았으며, 같은 어종이라 하더라도 채취시점 및 지역 등의 다양성으로 인하여 그 함량의 차이는 다소 있을 것으로 추측되는 바이다. 따라서 우리나라 전국 연, 근해 어장의 중금속 함량에 대한 다각적인 감시, 평가가 장기적인 계획에 의하여 계속적으로 실시되어 정확한 오염수준 및 원인을 파악하고 이에 대한 오염방지대책이 수행되어야 할 것으로 사료된다. 본 연구에서 어종별 성숙정도에 따른 중금속의 축적양상은 다양한 차이를 나타냈다. 이러한 차이는 어종별, 개체별, 생리학적 특성 및 수중환경내 여러 가지 조건의 변화 등에 따라 생체내 중금속의 축적 및 배설에 크게 영향을 미칠 것으로 사려되는 바 앞으로 이 분야에 대하여 좀더 다각적인 방면에서의 연구가 활발히 이루어져야할 것으로 생각된다.

국문요약

본 연구에서는 일부 해산 어류의 유해중금속의 오염 실태와 성숙정도에 따른 축적양상을 파악하기 위하여 1993년 3월부터 4월까지 우리나라 연근해에서 어획 유통되는 어류 6종을 성어군과 치어군으로 분류하여 총 60건을 수집하고, 수집한 어종의 가식부위만을 채취하여 Hg, Pb, Cd 및 As의 함량을 분석한 결과는 다음과 같다. (1) 어종별 중금속의 평균함량은 Hg의 경우 명태에서 0.112± 0.034 ppm으로 가장 높았으며, 병어, 조기는 다른 어종에서 분석된 Hg 함량에 비하여 낮은 수준을 나타냈다($P<0.05$). Pb의 경우 갈치에서 0.359± 0.056 ppm으로 가장 높았으며, 명태에서 0.263± 0.072 ppm으로 가장 낮았으나 어종간에 비슷한 함량 수준이었다. Cd의 경우 Hg와 같이 명태에서 0.069± 0.010 ppm으로 가장 높았으며, 조기에서 0.039± 0.020 ppm으로 가장 낮았다. As의 경우 어종별 평균함량이 3.752± 2.873 ppm~0.433± 0.067 ppm으로 다양한 수준이었으나 명태에서 역시 평균 함량이 3.752± 2.873 ppm으로 다른 어종의 평균 함량에 비하여 높았다($P<0.05$). (2) 어종의 성숙도에 따른 중금속 함량은 조기의 경우 Hg 함량은 성어에서 0.055± 0.015 ppm으로 치어의 0.030 ± 0.009 ppm에 비해 훨씬 높았다($P<0.05$). Pb 함량은 성어에서 0.276± 0.049 ppm이었으나 치어에서는 성어에 비해 약 30% 정도 높았다($P<0.05$). 다른 어종에서도 성장정도에 따라 중금속의 함량에 다소간의 차이는 나타났으나 통계학적으로 유의한 차이는 볼 수 없었다. (3) 어종의 각 중금속 함량 및 연령간의 상관관계는 조기의 경우 Hg와 Cd간에 $r=0.6437$의 높은 양의 상관관계를 나타냈다($P<0.05$). Hg와 As, Hg와 Pb의 함량간에는 각각 약한 양의 상관관계($r=0.2725$), 약한 음 상관관계($r=-0.3956$)를 나타내었으나 유의 수준은 아니었다. 다른 어종에서는 각 중금속 함량간에 상관관계를 보이지 않았다. 다른 어종에서는 각 중금속 함량간에 상관관계를 보이지 않았다. 조기의 연령에 다른 Hg 함량은 $r=0.7018$로 높은 양의 상관관계를 나타내었다($P<0.05$). Pb 함량은 연령이 많아질수록 감소하는 역상관관계($r=-0.7607$)의 결과도 관찰할 수 있었다($P<0.05$). 또한 꽁치의 연령과 Hg 함량간에서 유의적인 양의 상관관계를 나타내었다($r=0.7201$, $P<0.05$). 이상의 결과로 미루어 보아 일부 해산 어류 중의 Hg, Pb, Cd 및 As에 대한 함량은 오염을 우려할 만한 농도가 아닌 자연함량 수준인 것으로 나타났다. 현재 우리나라에서는 해산 어패류의 중금속 잔류허용기준을 총 수은 0.7 ppm 이하, 납 2 ppm 이하로만 국한하여 정하고 있는 실정이다. 따라서 최근 식생활 유형에서도 육류보다는 어류 소비가 더 증가하고 있는 점을 감안할 때 수산물에 있어서 좀더 광범위한 표본조사에 의한 중금속 함량 분포의 조사결과를 토대로 대표치를 구하여 안전한 수준에서의 중금속류에 대한 적정한 허용기준도 추가 설정되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 不破敬一郎: 生體と重金屬, 講談社, 27-177 (1989).
2. 權肅杓: 環境工學, 普成文化社, 503-506 (1983).
3. 山縣登編: 生物濃縮, 產業圖書, p. 49 (1977).
4. Fasset, D.W.: *Metals in the Environment*, Academic Press, New York, (1980).
5. 조승윤: 중금속의 생체독성 저감 연구 (I), 국립환경연구원보, Vol. 12, 163-178 (1990).
6. 熊本大學醫學部編: 10年 后の水俣病に 關する 疫學的, 臨床學的ならびに 病理學的 硏究(第 2年度%. 熊本大學, 熊本 **1**, (1973).
7. Hammond, P.B. and Belilis, R.P.: Metals. *In Casarett and Doull's Toxicology* (2nd eds), Macmillian Publishing Co, pp. 421-435 (1980).
8. Clarkson, T.W.: Disease associated with exposure to metal. *In Maxcy-Rosenar* (11th ed.), Public health and preventive medicine, Applecton-Crotts, New York, pp. 667-669 (1980).
9. FAO: *Food and Nutrition*, **1**, 20 (1975).
10. WHO: *Guideline for Establishing or Strengthening National Food Contamination Monitoring Programmes*, Geneva. (1979).
11. 국립수산진흥원: 한국연안어장 보전을 위한 환경오염 조사연구, 사업보고 제 58호, 540-547 (1983).
12. 유홍일, 서윤수, 김성환, 이민효, 유순주, 허성남, 이수연: 우리나라 논, 토양 및 현미 중 중금속 자연함유량에 관한 조사연구, 국립환경연구원보, Vol. 10, 155-163 (1988).
13. 김영규, 이재형, 손위익, 기노석, 황인담: 일부 하천 유역의 논, 토양 및 현미 중 중금속 오염에 관한 연구, 전북의대 논문집, Vol. 12, 15-22 (1988).
14. 이재관: 쌀 중의 미량금속에 대한 조사 연구, 국립보건연구원보, Vol. 16, 435-439 (1979).
15. 김길생: 야채 및 과실류 중의 미량금속의 분포에 관한 연구, 국립보건원보, Vol. 18, 363-367 (1981).
16. 이달수: 쌀의 중금속 이행축적에 관한 조사 연구, 대한보건협회지, **8**(2), 39-46 (1982).
17. 홍사오: 토양 및 채소 중의 중금속 오염에 관한 연구, 한국환경위생학회지, **10**(1), 33-45 (1984).

18. 조태웅: 인천시 일원에서 재배된 야채류 중의 중금속 함량에 관한 연구, 한국환경위생학회지, **12**(1), 55-61 (1986).
19. 문인순: 야채 중에 함유된 유해 미량금속에 관한 연구, 식품위생학회지, **1**(1), 31-38 (1986).
20. 임명순: 금강유역의 담수어 중 중금속 함량에 관한 연구, 고려대학교 대학원 석사학위논문, (1980).
21. 김명희, 박성배: 한강 담수어 중의 중금속 함량에 관한 연구, 약학회지, **25**(3), 89-98 (1981).
22. 강희곤, 윤원용, 박상현, 박상배: 북한강에 서식하는 중금속 함량에 관한 연구, 한국육수학회지, **19**, 79-83 (1986).
23. 김남송: 만경강 담수어 중 중금속 함량에 관한 연구, 예방의학회지, **21**(1), 121-131 (1988).
24. 황인담, 기농석, 양기승, 이재형, 김남송: 일부 하천유역의 담수어와 침적토의 중금속 함량에 관한 연구, 한국환경위생학회지, Vol. 15, 33-49 (1989).
25. 원종훈: 한국산 어패류 중의 수은, 카드뮴, 납, 구리의 함량, 한수지 **6**(1, 2), (1973).
26. 송철: 수산식품 중 유해성 미량 금속에 관한 연구, 봄건장학회보논문집, **5**, 88-94 (1985).
27. 황규철: 한산, 거제도 촌 및 전주담치의 중금속 함량에 관한 연구, 수산진흥원 연구보고, 37 (1986).
28. 김기환, 이재희, 김화기: 시판 생선 중 총 수은 함량에 관한 연구, 중앙대학교 대학원 논문집, (1979).
29. 강희곤: 시판 어류 중의 Hg, Cd 함량에 관한 연구, 서울특별시 종합기술시험 연구소보, **17**, 129 (1981).
30. 백덕우, 권우창, 신광훈, 김준환, 김오한, 소유섭, 박건상, 안장수: 어류 중의 미량금속 분포에 관한 조사 연구, 국립보건원보, Vol. 22. 486 (1985).
31. 권우창, 원경풍, 김준환, 소유섭, 이희덕, 박건상, 이종옥, 서정숙, 김미희, 이만술, 이경진, 백덕우: 식품 중의 미량금속에 관한 조사 연구, 국립보건원보, Vol. 26. 447-460 (1989).
32. 조윤승, 한상욱, 조태웅, 최광수, 김대선, 송창호, 황경성: 인체내 미량금속 함량에 대한 조사 연구, 국립환경연구원보, Vol. 11, 153-170 (1989).
33. 한국농촌경제연구원: 식품수급표, (1990).
34. 국립수산진흥원: 연근해 주요 어종의 생태와 어장, 자원조사자료집, 제 8호, (1985).
35. 보건사회부: 식품공전, (1991).
36. 서윤수, 이홍재, 박종겸, 김문호, 이창의: 연안서식 어패류 및 해저축적물 중의 유해중금속 함량에 관하여, 국립환경연구원보, Vol. 9, 167-182 (1987).
37. 권우창, 원경풍, 김준환, 김오한, 소유섭, 김영주, 박건상, 이경진, 이만술, 백덕우: 식품 중의 미량금속에 관한 조사 연구, 국립보건원보, Vol. 24, 733-746 (1987).
38. 김길생, 이종옥, 소유섭, 서석춘, 강혜경, 유순영, 최병희, 권영범, 백덕우: 식품 중의 미량금속에 관한 조사 연구, 국립보건원보, Vo. 28, 354-365 (1991).
39. D'Itri, F.M.: *The Environmental Mecury problem*, CRC Press, Cleveland, Ohio, p. 124 (1971).
40. FAO: *Compilation of legal limits for hazardous substances in Fish and Fishery product*, Rome, (1983).
41. Harmdy, M.K. and Prabhu, N.V.: Behavior of mercury in biosystems biotransferase of mercury through food chains. *Bull. Environ, Contam. Toxicol.* **21**, 170 (1978).
42. Boudou, A, Delarche, A, Riberyre, F. and Marty, R.: Bioaccumlation and bioamplification of mercury compounds in a second level consumer, Gambusia affinis temperature effects. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **22**, 813 (1979).
43. Carlos. Sorentin: Mercury in Marine and Fresh water Fishes of Papua New Gunea. *Aug. J. Mar. Freshwater Res*, **30**, 67 (1979).
44. 김명희: 담수어 중의 총 수은 함량에 관한 연구, 서울특별시 종합기술시험연구소보, **18**, 35-39 (1982).
45. Moore, J.W. and Ramlamoorthy, S.: *Heavy metals in sediments, water and biota in the Illnosis river*. Springe Verlag Inc, New York, pp. 44-45, 85-88, 109-115, 190-198 (1984).
46. Reilly, C.: *Metal contamination of Food*. Applied Science Publishers, London, pp. 116-122 (1980).
47. K. Taymaz, V. Yigit, H. Ozbal, A. Ceritoglu and N. Muftugil: Heavy metal concentrations in water, sediment and fish from Izmit bay, Turkey, *Interm. J. Environ. Anal. Chem*, Vol. 16, pp. 253-265 (1984).
48. Yamazoe, Y. and Otudo, F.: Seasonal variation of Cd content in mitugoro muscle, canned food and bottommud in Arake Bay. *Chemical Abstracts*, **83**, 142 (1975).
49. 김대선: 생체에 대한 미량금속의 특성 및 환경역학적 연구, 건국대학교 박사학위논문, (1990).
50. Vinikour, W.S, Goldstein, R.M. and Anderson, R. V.: Bioconcentration patterns of zinc, copper, cadmium and selected fish species from the Fox river, Illinois river. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 727-723 (1980).
51. 古田多摩夫: 食物連鎖および生物濃縮, 日本食品衛生學雜誌, **16**(6), 345-351 (1976).
52. 176 Norusis MJ. SPSS/PC+for the IBM PC/XT/AT. SPSS Inc., Chicago, (1990).
53. 국립수산진흥원: 연근해어업자원평가, 수산자원조사보고서 제 10호 Part 1, (1988).