서울保研報 *Rep. Seoul Metr. Inst. Publ. Health*, 16: , 1980

淡水魚中의 總水銀含量에 관한 硏究(第一報)

— 數種 錦江下流 淡水魚에 대하여 —

金 明 姬 · 朴 聖 培

機 器 分 析 科

A Study on Total Mercury Contents in Freshwater Fishes(I)

Myung Hee Kim, Sung Bae Park

Instrumental Analysis Division.

=Abstract=

This study was performed to investigate the present contamination level of total mercury in freshwater fishes. The samples were collected at Kangkyung area located in Kum river from May to July in 1980.

Experimental subjects were fifty seven cases from seven kinds of fishes, and dissected into four parts : muscle, bone, liver and gill.

Contents of total mercury in the parts were determined by mercury analyzer. Ther Results were as follows :

1. In the muscle tissue, mean contents of total mercury was 0. 351 ppm : the highest was 0. 522 ± 0. 038 ppm in shake head : the lowest was 0. 207 ± 0. 022 ppm in eel.
2. The order of the mean value of total mercury contents in four parts were muscle > liver > bone > gill, respectively.
3. Food chain was a factor which affected the concentration of total mercury in the fishes. In the most cases, carnivorous fish had higher level of the total mercury than omnivorous.
4. In the relationship between size and mercury concentration, mercury level tended to increase with size, age.

緖 論

生體에 対한 重金屬의 必要性과 아울러 毒性에 관하여는 수세기 동안 生物学을 비롯한 여러 分野에서 硏究되어 왔으나 그들의 生化学的 역할이 系統的으로 밝혀지기 시작한 것은 지난 4半世紀에 불과하다. 여러 重金屬類中에서도 유일한 液體金屬인 水銀은 그의 有機化合物들이 염료, 理化学기계, 電気器具, 農藥등에 使用되며 醫学的으로도 下

劑를 비롯하여 梅毒治療劑나 消毒劑 및 利尿劑등으로 有用하게 使用되어 왔으나 점차 그 毒性이 밝혀지면서 이러한 製劑들의 使用은 줄어들고 있다.[1]

그러나 發達하는 現代文明과 産業의 發展에 따라 環境은 점차 汚染되고 工場廢水나 農藥의 多量使用등으로 水銀이 food chain을 거쳐 生體에 까지 影響을 미쳐 심각한 問題로 대두되고 있는데 이는 日本 熊本懸에서 発生한 minamata病이 좋은 例이다.[2,3]

最近 우리나라에서도 農藥이나 化学肥料의 使用量이 많아짐과 동시에 産業廢水나 鑛山廢水 및 出入선박으로 부터의 各種 폐기물들의 增加로 河川이나 沿岸海域의 重金屬 汚染度가 높아지고 있어 韓國人의 식단에 重要한 蛋白供給源이 되는 魚貝類等의 水産品이 重金屬에 汚染될 危險性을 看過할 수 없다.

또한 Shin[4]등을 비롯한 여러 学者들에[5,6] 依하면 無機水銀 化合物들이 魚類의 體內에서 biomethylation 되거나 혹은 microorganism, 光学的인 反應등의 要因으로 有機水銀으로 화하여 蓄積된다고 報告하고 있으며 美國을 비롯한 Canada, 日本, Sweden 등 여러나라에서는 魚類中 總水銀 農度의 허용기준을 0.4～0.5ppm으로 定하고 있으나[7] 우리나라에서는 아직 이러한 기준이 定해져 있지 않을 뿐더러 魚類中의 總水銀含量에 대한 報告조차 거의 없다.

이에 著者들은 1980年 5月～7月 사이에 錦江下流 江景지방에서 採取한 7種의 淡水魚들에 대한 總水銀含量을 測定함으로서 우리나라 淡水魚들의 水銀汚染度를 調査하고 나아가 食品衛生上의 有害性을 檢討, 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材 料

1) 試料 : 1980年 5月～7月 사이에 錦江下流 地域인 江景地方에서 採取한 7種의 淡水魚(붕어, 잉어, 숭어, 뱀장어, 메기, 쏘가리, 가물치)를 試料로 하였다(Table 1).

Table 1. Seven kinds of fresh water-fishes from Kum river

Trivial name	Nomenclature	Food chain*	No. of Sample	Length of Samle(cm)	Length of adulf fish (cm)
Givel	Carassius auratus	O.	10	10～20	15～25
Carp	Cyprinus carpio	O.	8	15～20	25～35
Grey mullet	Mugil cephalus	O.	7	9～11	12～20
Cat fish	Parasilurus asotus	C.	7	20～25	17～30
Shake head	Ophicehalus argus	C.	7	25～30	25～30
Eel	Anguilla japonica	C.	8	30～35	30～35
Mandarin fish	Liobagrus mediadiposalis	C.	10	10～18	10～20

* C : Carnivorous
O : Omnivorous

2) 試藥 : (A) 粉末수산화칼슘— Merck製 試藥 적당량을 약 500℃의 電気炉에 약 3時間 넣어 試藥中에 含有된 水銀을 除去한 후 desiccator에 保存한다. 使用直前에 sample boat에 수산화칼슘을 多量 넣어 800℃의 電気炉에서 酸素流量을 1ℓ/min으로 하여 水銀을 完全 연소, 除去시켰다.

B) 1ppm 水銀標準液 — 日本 관동화학製의 AA용 水銀標準液(100 ppm) 1ml를 取하여 정제수를 加하여 正確히 100ml로 한 것을 1ppm 水銀標準液으로 하며 이는 使用時에 調製한다.

3) 裝置 : 実験裝置는 Sugiyamagen 회사의 Model MV-253R을 사용했으며 그 概略図는 Fig. 1과 같다. 이때 電気炉는 800℃로, 酸素流量은 1ℓ/min이다.

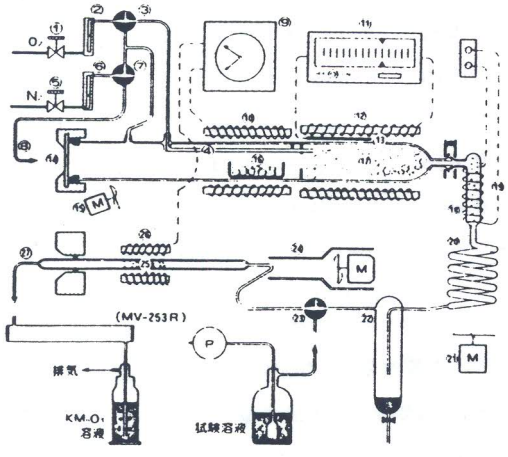

Fig 1. Sample combustion system

① Oxygen Controller
② Flow meter (O_2)
③ Oxygen cock
④ Oxygen inlet
⑤ Nitrogen controller
⑥ Flow meter (N_2)
⑦ Nitrogen cock
⑧ Nitrogen inlet
⑨ Timer
⑩ First Furnace
⑪ Thermostat
⑫ Second Furnace
⑬ Thermister
⑭ Sample inlet
⑮ Cooling fan
⑯ Quartz sample boat
⑰ Quartz wool
⑱ Neutralizer container
⑲ Neutralizer heater
⑳ Air cooler
㉑ Cooling fan
㉒ Desiccator
㉓ By path cock
㉔ Cooling fan
㉕ Quartz tube filled with gold leaves
㉖ Third furnace
㉗ Hg gas outlet

2. 実験方法

1) 試料를 筋肉, 뼈, 肝, 아가미의 4部位로 나누어 各 部位別로 약 20~50mg씩 正確하게 秤量하여 위의 方法으로 미리 처리된 수산화칼슘 小量을 담은 boat에 넣어 電気炉에 注入하고 1ℓ/min의 速度로 酸素를 供給하면서 약 800℃로 加熱하여 5分間 燃焼한다. 이 사이에 原子化한 試料中의 水銀은 捕集劑上에 gold-amalgam으로 捕集된다. 다음 捕集劑를 약 500℃로 急速히 加熱하여 gold-amalgam을 分離시켜 유리된 水銀증기를 flameless 原子吸光光度計의 測定cell로 보내 253.7nm에서 吸光度를 測定한다.

2) 検量線 — 1ppm의 水銀標準溶液을 micro syringe로 각각 5, 10, 15, 20μl씩 取하여 粉末수화칼슘 0.1g을 加한 boat에 담고 위의 実験方法과 同一하게 実験하여 얻은 検量線은 Fig. 2와 같으며 여기에 依하여 試料中의 總水銀含量을 ppm으로 計算하였다.

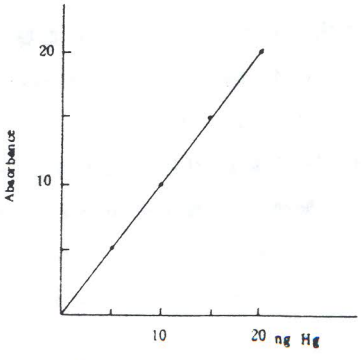

Fig 2. Standard calibration curve

結果 및 考察

錦江下流 地域인 江景지방에서 採取한 淡水魚들의 部位別 總水銀農度는 Table 2에 提示된 바와 같다. 즉 筋肉中의 水銀含量은 魚種에 따라 큰 差가 있었으며 장어가 0.207 ± 0.022 ppm으로 가장 낮고 가장 水銀含量이 높은 魚種은 가물치로 0.522 ± 0.038 ppm이었다. 이를 food chain 別로 나누어 생각하면 肉食(carnivorous)을 하는 쏘가리나 메기, 가물치등은 0.454 ± 0.024 ppm, 0.471 ± 0.034 ppm, 0.522 ± 0.038 ppm으로 顯著히 높은 反面 雜食(omnivorous)을 하는 붕어, 숭어, 잉어는 0.313 ± 0.017 ppm, 0.256 ± 0.020 ppm, 0.244 ± 0.018 ppm으로 比較的 水銀含量이 낮다. 이는 Yannai와 Sachs[8]및 本多均[5]等이 魚體의 水銀蓄積은 food chain이 重要한 하나의 要因이 되며 草食魚類나 雜食魚類에 比해 肉食魚類中의 水銀含量이 높다고 주장하는 바와 一致하고 있다.

Table 2. Total mercury contents in some kinds of fishes (Mean ± S.E)

	No. of Case	Muscle (ppm)	Liver (ppm)	Bone (ppm)	Gill (ppm)
Eel	8	0.207 ± 0.022	0.168 ± 0.015	0.111 ± 0.009	0.101 ± 0.009
Carp	8	0.244 ± 0.018	0.229 ± 0.016	0.160 ± 0.010	0.136 ± 0.011
Grey mullet	7	0.256 ± 0.020	0.231 ± 0.021	0.133 ± 0.011	0.116 ± 0.010
Givel	10	0.313 ± 0.017	0.169 ± 0.018	0.149 ± 0.012	0.126 ± 0.010
Mandarin fish	10	0.454 ± 0.024	0.143 ± 0.011	0.243 ± 0.018	0.194 ± 0.017
Cat fish	7	0.471 ± 0.034	0.254 ± 0.015	0.172 ± 0.014	0.102 ± 0.011
Shake head	7	0.522 ± 0.038	0.156 ± 0.021	0.132 ± 0.011	0.103 ± 0.008
Mean		0.351	0.189	0.160	0.129

한편 魚類의 體內에 水銀이 蓄積되는 要因을 여러 学者들은 溫度[6], pH[4], biomethylation[4], food chain[9,10] age[10,11] environment[9] 等을 들고 있으나 이들 要因들중에서도 가장 크게 影響을 미치는 것은 亦示 food chain에 의한 것이라는 점은 意見의 一致를 보고 있는 바이다.

그러나 장어는 肉食을 하는 魚種인데도 불구하고 著者들의 実験에서 特異하게 筋肉중의 水銀農度가 낮은 原因은 아직 미상이며, 이에 대한 研究가 거의 없어 계속 추구해 보아야 될 것으로 생각된다.

다만 Luten[12] 등이 여러種類의 海水魚와 淡水魚들중의 水銀含量을 測定한 報告에 依하면 장어類가 다른 魚類보다 水銀含量이 낮은 것으로 報告하고 있으나 그 機轉에 対하여는 언급하지 않고 있다.

또한 一部 学者들에 依하면 魚類中의 總水銀濃度는 淡水魚가 海水魚에 比하여 훨씬 높다고 하며 대체로 0.6~0.9ppm으로 報告하고 있으나 著者들의 結果는 이들에 比하여 顯著하게 낮았다. 또한 WHO에서 규정한 0.5ppm의 허용기준에[13]도 아직 未達되기 때문에 그다지 큰 危険性은 없으나 방심할 狀態는 아니라 生覚된다.

이들 魚類中의 總水銀含量을 部位別로 나누어

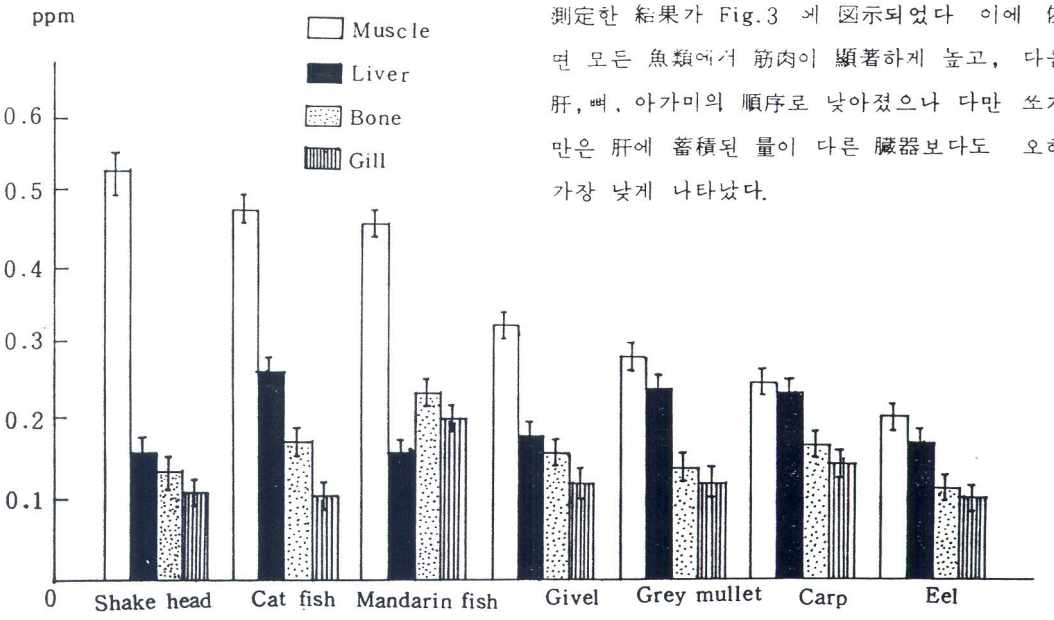

Fig 3. Histogram of total mercury contents in fishes

測定한 結果가 Fig.3 에 図示되었다 이에 依하면 모든 魚類에서 筋肉이 顯著하게 높고, 다음이 肝, 뼈, 아가미의 順序로 낮아졌으나 다만 쏘가리만은 肝에 蓄積된 量이 다른 臟器보다도 오히려 가장 낮게 나타났다.

人體를 비롯한 여러 動物에서는 水銀劑가 呼吸器나 消化器 및 皮膚등을 通하여 吸收되며 胎盤을 通하여 胎児에 까지도 도달하는데[14] 이들은 血漿蛋白과 結合한 後 各組織에 들어가 腎臟에 가장 많이, 다음이 肝, 脾臟, 血液, 腦등의 順序로 蓄積된다고 한다.[15] 이에 反하여 魚類에서는 筋肉中에 가장 많이 水銀이 蓄積되는 것으로 나타났다. 여기에 관하여 Boudou[6] 등은 魚類의 筋肉에 含有된 總水銀의 80~90 %는 有機水銀으로서 이런 有機水銀은 無機水銀에 比하여 그 蓄積되는 程度가 매우 크며 그 理由는 첫째 membrane barrier를 용이하게 通過하여 다른 組織으로 수송되어 고정되며 둘째로는 세포내 저장能力이 커지고 biological half-life 가 增加하기 때문이라고 報告하고 있다.

그러나 著者등은 總水銀含量만을 測定하였을 뿐이를 有機水銀과 無機水銀으로 나누어 測定하지 않았으므로 本実験만으로 그 機轉을 論하기는 어려운 것 같다. 그러나 魚類의 筋組織中에는 다른 動

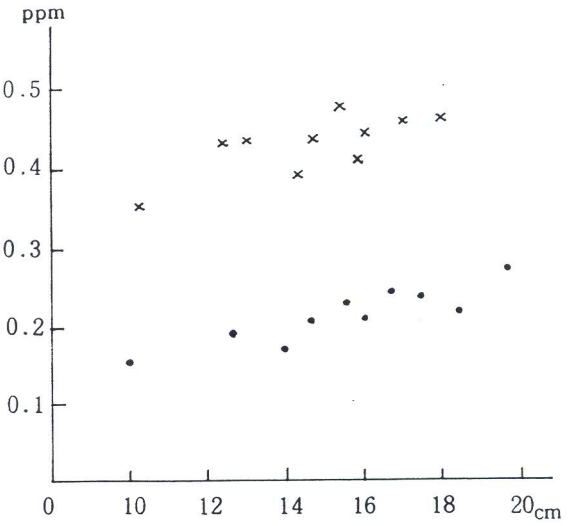

Fig 4. Total mercury in a ominivorous and a carnivorous species as a function of size.

•: Carassius auratus (omnivorous)

×: Liobagrus mediadiposalis (carnivorous)

物과 달리 水銀劑와 選択的으로 結合하는 筋蛋白이 存在하는 것은 아닐까? 하는 生覚이 들기도 하나 이는 앞으로 좀더 研究해야 될 課題라 思料된다.

한편 魚類가 成長해 감에 따라 水銀이 筋肉中에 蓄積되어 가는 傾向이 Fig.4에 図示되었다. 魚類의 成長에 따른 筋肉中의 水銀蓄積度의 変化는 Carlos나[11] Yannai[8] 등에 依하면 成長에 거의 비례하여 水銀含量이 높아진다고 主張하고 있으나 이와는 反対로 Hamdy와 Prabhu[10] 및 Boudou[4] 등은 작은 魚類에서 오히려 水銀의 濃度가 높고 커갈수록 희석되어 筋肉中의 水銀含量이 減少된다고 하여 이에 관한 確実한 正論이 없다. 그러나 著者等의 実験結果(Fig.4)는 魚類가 成長해 감에 따라 水銀의 蓄積程度가 増加하는 傾向을 보여 Carlos[11]나 Yannai[8]等의 主張과 잘 一致하고 있다. 이런 경향은 food chain에 무관하게 나타나는 것 같으나 試料의 採取地域이나 魚種에 따른 差異여부는 앞으로 좀더 研究해야 될 것으로 思慮된다.

結　　論

以上의 実験成績과 考察을 通하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 淡水魚의 筋組織中 総水銀含量은 장어가 0.207ppm으로 가장 낮았고 다음이 잉어, 숭어, 붕어, 쏘가리, 메기의 順으로 높았으며 가물치가 0.522ppm으로 가장 높았다.

2. 組織 部位別 総水銀含量은 実験한 모든 魚種에서 筋肉이 가장 높고 다음이 肝, 骨組織, 아가미의 順序로 낮아졌다.

3. Food chain別로 分類하였을 경우 장어가 例外이기는 하나 대체로 肉食性 魚類의 総水銀含量이 雑食性魚類에 比하여 顕著히 높게 나타났다.

4. 魚類에 蓄積되는 総水銀含量은 年令 즉 成長해 감에 따라 점차 増加하는 傾向을 나타냈다.

Reference

1. Vollee, B. L. & Ulmer, D. D. : Biochemical effects of mercury, cadmium and lead. Ann. Rev. Biochem. 41 : 91, (1972).

2. 孫東憲 : 韓國土壌中의 総水銀含量에 관한 研究. 薬学會誌, 23 : 95, (1979).

3. Friberg, L. & Vostal, J. : Mercury in the Environment. CRS Press (Cleveland). lst, p. 17, (1972).

4. Shin, E.B. & Krenkel, P. A. : Mercury uptake by fish and biomethylation mechanisms. J. water. pollution control federation, 48 : 473, (1976).

5. 本多均, 石川美雲, 山中英明, 菊池武昭 & 天野慶之 : 魚類への 水銀蓄積, 食衛誌, 19 : 112, (1978).

6. Boudou, A, Delarche, A, Ribeyre, F. & Marty, R. : Bioaccumulation and bioamplification of mercury compounds in a second level consumer, Gambusia affinis. -Temperature effects-. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 22 : 813, (1979).

7. 金基煥, 李在熙, & 金華基 : 市販生鮮中의 総水銀含量에 관한 研究.

8. Yannai, S. & Sachs, K. : Mercury compounds in some Eastern Mediterranean fishes, invertebrates, and their habitats. Environmental Research, 16 : 408, (1978).

9. 多羅尾良吉, 田畑隆徳 & 安原稔 : 水銀を含む底質を含む懸濁させた海水中における魚體への水銀の蓄積. Bulletin of the Japanease Society of

Scientific Fisheries, 42 : 1411. (1976).

10. Hamdy, M. K. & Prabhu, N. V. : Behavior of Mercury in Biosystems III. Biotransferace of Mercury through food chains. Bull. Environm Contam. Toxicol. 21 : 170. (1979).

11. Carlos Sorentino : Mercury in Marine and Fresh water Fish water Fish of Papua New Guinea. Aust. J. Mar. Freshwater Res. 30 : 67 (1979).

12. Luten, T. B., Ruiter, A., Ritskes, T. M., Ranchbaar, A. B. & Riewel-Booy, G. : Mercury and Selenium in Mariene and Freshwater Fish. J. Food Sci. 45 : 416. (1980).

13. Vida Parvaneh : An Investigation on the Mercury Contamination of Persian Gulf Fish. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 23 : 357. (1979).

14. 三谷一憲, 中田利一, 小瀬洋喜 : 水銀化合物の環境衛生学的 研究(第五報). 衛生化学, 24 : 102. (1978).

15. Berlin, L. & Ullberg, S. : Accumulation and retention of mercury in the mouse. Arch. Environm. Health. 6 : 589. (1963).