

市販海藻類中の微量金屬에 관한 研究

李 德 行

藥 品 化 學 科

Study on Amounts of Trace elements in Seaweeds

Duk Heng Lee

Pharmaceutical Chemistry Division

= Abstract =

In order to investigate harmful trace elements in Korean sea weeds, the contents of copper, lead, cadmium, manganese and zinc were studied in this paper. The samples studied were Laver (7), Tangle, dried (7), Enteromorpha (7), Laminaria (4), collected from markets in Seoul.

According to the results, the contents of harmful trace elements of sea weeds in Korea were significantly low compared with the foreign standards.

緒 論

各種 産業公害物質로 인한 沿岸 海藻類의 汚染은 날로 증가하는 추세다. 最近 우리나라도 有機 無機農藥의 使用, 産業廢水, 鑛山廢水 및 出入 船舶으로 부터의 各種 廢棄物 등으로 沿岸海域의 汚染이 急進的으로 增加되고 있다.

環境汚染 物質中 有害金屬 特히 社會的인 여러 가지의 問題點으로 지적되어진 것들로 其 代表的인 것으로 cadmium, chromium, copper, lead, mercury, manganese, zinc 등¹⁾을 들 수 있다. 그러나 이들 金屬들은 元來 常在成分으로 서로 存在할 수 있으나 거의가 海藻類等에 含有되어 있는 金屬類가 아니며 直接 間接의 環境汚染으로 因해 混入되어진 것 들이다.

이들 有害金屬들이 어떤 상태로 汚染되어있는 지 其 汚染因子를 海藻類 中에서 市販되고 있는 김 (Laver), 미역 (Tangle, dried), 파래 (Enteromorpha), 다시마 (Laminaria)에 對하여 比重이 높은 것으로 Cu, Pb, Mn, Cd, 및 Zn의 5個 金屬을 選擇하여 Atomic Absorption Spectrophotometer 機器를 利用하여 分析 調査한 結果를 報告한다.

實 驗 方 法^{2) 5)}

1) 裝 置

Hitachi Atomic Absorption Spectrophotometer Model 207

2) 測定條件

Table 1. Analytical Conditions of A.A.S.

	Cu	Pb	Cd	Zn	Mn
測定波長 A°	3248	2833	2288	2139	2795
空 氣					
壓 力 kg/cm ²	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
流 量 ℓ/min	12	12	12	12	12
C ₂ H ₂					
壓 力 kg/cm ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
流 量 ℓ/min	2.0	3.5	2.5	2.5	3.5
放 壓 電 流					
mA	1.5	7.5	6.0	10	6

3) 試 料

서울市 中部市場 및 全南 木浦市 南部市場 에 서 김, 미역, 파래, 다시마를 生産地를 確認하 고 購入하여 試料로 使用하였다.

Table 2. Materials

Description	No.	Place
	1	京畿 延平島
김	2	全南 咸平
(Laver)	3	" 高興
	4	" 麗水
	5	" 莞島
	6	" "
	7	" 木浦
미역	8	慶南 張
(Tangle, dried)	9	" 蔚山(蔚山)
	10	" "
	11	全南 珍島
	12	" 莞島
	13	" 木浦
	14	" 麗水

Description	No.	Place
	15	慶南 淸 州
파래	16	" 鎮海
(Enteromorpha)	17	全南 咸平
	19	" 木浦
	20	" "
	21	" 莞島
	22	" 珍島
다시마	23	慶北 포항
(Laminara)	24	" 淸州
	25	全南 여수
	26	慶南 東萊

4) 試料의 採取

各各의 試料는 土砂等 異物을 除去하고 될수 있는대로 細末로 하여 105°C에서 2時間 乾燥한 후 原檢體로 하였다.

5) 實驗方法^{5) 8)}

① Cu 의 定量

(가) 檢液의 調製

水分을 定量한 乾燥物 各 20 g을 精밀히 取하여 錫달프라스크에 넣고 C-HNO₃ 10~40ml

를 넣고 徐徐히 加熱하여 赤褐色의 가스가 發生
하지 않으면 $C-H_2SO_4$ 10~30 ml 를 加하고
계속 加熱分解하여 黑褐色으로 되면 $C-HNO_3$
5 ml 씩 加하고 加熱을 계속한다. 液이 거의 無
色~微黃色으로 되면 分解가 完了된 것으로 放
冷후 물을 가하여 100 ml 로 하여 檢液으로 한다.

(나) 定量操作

前記 (가) 에서 處理하여 得한 液의 一定量
을 pipet 로 正確히 取하여 이에 H_2SO_4 의 稀
연기가 發生할때 까지 加熱後 冷却하여 물을 加
하여 約 20 ml 로 하고 thymolblue 指示藥 1
ml 를 넣고 NH_4OH (1:1) 로 中和하고 (液이
赤色에서 黃色으로 될때까지) 이 液을 200 ml
분液 罈때기에 옮기고 여기에 20% HCl 8 ml
를 넣고 飽和 $(NH_4)_2SO_4$ 試液을 約 50 ml 가
되도록 넣고 1% ammonium pyrrolidine di-
thio carbamate 試液 (APDC) 2 ml 를 넣고
mixing 하여 數分間 靜置한 後 methyl iso
butyl ketone (MIBK) 10 ml 을 正確히 加하
고 約 5分間 强하게 흔들어 섞고 靜置하여 MI
BK 10 ml 을 유리마개 試驗管에 分取하여 A A
cell에 옮겨 A A S 機器를 使用하여 公명선
3248 \AA , air- C_2H_2 flame 으로 연소시켜 吸光
度を 測定한다. 따로 金屬 Cu (99.99%) 를 가
지고 만든 標準溶液에 對하여 上記 操作法에 準
하여 測定한 吸光度로부터 作成한 檢量線으로 부
터 Cu의 量 (ppm) 을 求한다.

2 Pb의 定量

(가) 檢液의 調製

原檢體를 가지고 前記 Cu의 檢液調製때에 準
하여 處理한 것을 檢液으로 한다.

(나) 定量操作

前記 (가) 에서 得한 檢液의 一定量을 pipet
로 正確히 200 ml 분液罈때기에 取하여 brom

phenol blue 指示藥 2~3滴을 넣고 NH_4OH
(1:1)을 液이 엷은 黃色에서 靑紫色으로 될
때까지 滴加한 後 (PH 4.0~4.5) 飽和
 $(NH_4)_2SO_4$ 試液으로 全體量을 約 50 ml 로
하고 여기에 1% ammonium pyrrolidinethi-
ocarbamate 試液 2 ml 를 넣고 잘 混合하여
數分間 靜置한 後 MIBK 10 ml 를 正確히 넣고
約 5分間 强하게 흔들어 섞고 靜置하여 MIBK
尺 10 ml 를 유리마개 시험관에 分取하여 A A
cell에 옮겨 A A Spectrophotometer 를 使
用하여 共鳴線 2833 \AA 에서 測定한다.

3 Cd의 定量

(가) 檢液의 調製

前記 Cu에 準하여 檢液을 만든다.

(나) 定量操作

위에서 얻은 檢液 一定量을 分液 罈때기에 正
確히 取하여 25% sodium potassium tartrate
試液 5 ml 을 넣고 여기에 bromphenol blue
指示藥 2滴을 넣고 液이 엷은 黃色으로부터 靑
紫色으로 될때까지 NH_4OH (1:1) 를 滴加하고
(PH 3.5~4.0) 더욱 물을 넣어 約 50 ml 로
하고 飽和 $(NH_4)_2SO_4$ 10 ml 와 1% sodium
diethyl dithiocarbamate (DDTC) 試液 5 ml
를 넣고 mixing 한 후 數分間 靜置後 MIBK 10
ml 을 正確히 加하여 約 5分間 强하게 흔들어
섞고 靜置後 MIBK 尺을 10 ml 유리마개 試驗
관에 分取하여 A A Cell에 옮기어 2288 \AA 에
서 測定한다.

4 Zn의 定量

(가) 檢液의 調製

原檢體를 가지고 前記 Cu의 檢液 調製때에
準하여 處理한 것을 檢液으로 한다.

(나) 定量操作

結果 및 考察

上記에서 얻은 檢液 一定量을 正確히 取하여 200 ml 分液 깔때기에 넣고 50 v/v% ammonium citrate, dibasic 試液 10 ml 및 thymol blue 指示藥 2~3 drops 가하고 NH₄OH (1:1) 를 液이 黃色에서 靑紫色으로 될때까지 滴加하고 (PH 8.3) 물을 넣어 約 100 ml로 한 후 1% sodium diethyldithiocarbamate 試液 100 ml을 넣어 混合하여 數分間 靜置後 MIBK 20 ml을 正確히 加하고 強하게 2分間 흔들고 靜置後 分離된 MIBK 尺을 건조여과지로 20 ml 유리마개 시험관에 여과한 후 A A Cell에 옮기어 A A Spectrophotometer로 2139 A° 에서 標準溶液과 함께 吸光度를 測定 하였다.

⑤ Mn의 定量

(가) 檢液의 調製

原檢體를 가지고 前記 Cu의 檢液 調製 때에 準하여 處理한 것을 檢液으로 한다.

(나) 定量操作

上記에서 얻은 檢液 一定量을 取하여 100 ml 비이커에 넣고 50/0 ammonium citrate dibasic 試液 10 ml을 넣고 thymol blue 試驗紙를 使用하여 NH₄OH (1:1)를 滴加하여 PH 9.0~9.5로 조절한 液을 200 ml 分液깔때기에 옮기고 물을 넣어 約 120 ml로 하고 10% sodium dieturyl dituiocarbamate 試液 10 ml를 넣어 잘 흔들어 混合하고 數分間 靜置後 分離된 MIBK 尺을 건조여과지로 20 ml 유리마개 시험관에 여과한 후 A A Cell에 옮기어 A A Spectrorophotometer로 2795 A°에서 吸光度를 測定하였다.

위 方法에 準하여 시험한 結果를 表 3에 제시하였다.

各種 環境汚染物質로 因한 沿岸의 海藻類食品의 汚染가능성은 公知된 事實임으로 加급적 非汚染地域을 中心으로 市販되고 있는 流通市場을 通하여 產地確認을 爲主로 하였다. 對象金屬은 環境汚染因子로서 表 3과 같이 比重이 높은 Cu, Pb, Cd, Mn 및 Zn의 五種을 선정하였고 對象市販海藻類는 김 7種, 미역 7種, 파래 7種, 및 다시마 4種 計 25種의 試料에 對하여 總 109個의 測定值를 얻었다. 常任 成分의 系數把握을 爲하여 표준편차로 測定值를 處理함이 原則이었으나 海藻類別 母集團의 不足과 偏差의 크기가 많아서 부득이 평균치로 정리하였다.

1) 銅(Cu)

김은 最高 2.9 ppm, 平均值 0.9 ppm 였으며 미역은 最高 2.8 ppm, 平均值 1.8 ppm, 파래는 最高 2.4 ppm, 평균치 0.7 ppm, 다시마는 最高 0.05 ppm이었다. 일반적으로 海藻類에 銅의 含量은 平均值는 거의 비슷한 結果이지만 汚染地域으로 사료되는 地方의 沿岸에서 檢出量이 많았다.

2) 鉛(Pb)

25 試料中 김에서 0.05 ppm 및 미역에서 0.03 ppm, 0.06 ppm, 0.08 ppm의 3例에서 檢出되었으며 파래에는 0.05 ppm 1例였으나 다시마에서는 最高 0.71 ppm, 最低 0.26 ppm 檢出을 나타내고 있다. 檢出量은 많은 數值로는 볼수 없으나 環境汚染地域으로 認定되는 곳으로서 食

Table 3. Analysis of Trace Elements in Seaweeds

No.	Description	Trace elements contents (ppm)				
		Cu,	Pb	Cd	Mn	Zn
1	Laver (김)	0.34	—	0.12	10.33	5.61
2	"	0.16	—	0.34	9.56	2.03
3	"	1.34	—	0.59	12.57	3.12
4	"	2.86	0.05	0.71	13.86	5.78
5	"	0.13	—	0.03	9.33	3.21
6	"	0.15	—	0.05	10.11	3.22
7	"	1.21	0.03	0.43	10.56	2.70
	Max.	2.9		0.7	13.9	5.8
	Min.	0.1		0.0	9.33	2.03
	Ave.	0.8		0.3	10.9	3.6
8	Tangle, dried	1.56	—	0.63	8.33	2.21
9	" (미역)	2.75	0.08	0.87	9.51	6.35
10	"	2.64	0.06	0.76	13.25	8.26
11	"	1.33	—	0.34	8.26	3.36
12	"	0.51	—	0.03	7.35	2.15
13	"	1.38	—	0.51	11.36	4.56
14	"	2.34	0.03	0.68	12.51	5.78
	Max.	2.8		0.9	13.3	8.3
	Min.	0.5		0.03	8.3	2.2
	Ave.	1.8		0.6	10.1	4.7
15	Enteromorpha	0.45	—	0.63	11.34	8.35
16	" (파래)	2.37	0.05	0.89	15.29	7.26
17	"	0.21	—	0.01	5.73	2.26
18	"	0.39	—	0.03	6.25	3.25
19	"	0.38	—	0.45	7.35	3.63
20	"	0.37	—	0.21	8.25	2.91
21	"	0.42	—	0.26	4.33	3.25

No.	Description	Trace elements contents (ppm)				
		Cu	Pb	Cd	Mn	Zn
	Max.	2.4		0.9	15.3	8.4
	Min.	0.2		0.01	4.4	2.3
	Ave.	0.7		0.4	8.3	4.5
22	Laminara	0.03	0.71	0.35	11.34	6.33
23	" (다시마)	0.05	0.33	0.75	12.46	6.25
24	"	0.03	0.56	0.45	9.64	4.46
25	"	-	0.26	0.36	7.25	2.75
	Max.	0.05	0.7	0.8	12.5	6.3
	Min.	0.03	0.3	0.3	7.3	2.8
	Ave.	0.03	0.5	0.5	10.1	5.0

品으로 할수 있는 海藻類의 基準에 參考가 될수 있을 것으로 본다. 本 實驗에서 試料中 "다시마" 에서 Pb의 量이 많이 檢出되는 原因은 汚染으로 추정되는 것과 非汚染으로 추정되는 檢體를 더 많이 實驗에 依해서 原因을 分析될수 있을 것으로 사료된다.

3) Cadmium (Cd)

김에서 最高 0.7 ppm, 평균 0.3 ppm, 미역에서 最高 0.9 ppm, 평균 0.6 ppm, 파래는 最高 0.9 ppm, 평균 0.4 ppm, 다시마는 最高 0.8 ppm이었다. Cd는 ItaiItai 病의 原因金屬이며 日本의 測定値는^{10 11)} 海藻類에서 最高 3.1 ppm, 평균 1.06 ppm, 非汚染地域에서 平均 data는 0.1 ppm 前後였으며 食品衛生基準은 玄米 1.0 ppm, 精白米 0.9 ppm이다. 그러나 海藻類의 基準은 發表가 없다.

4) Manganese (Mn)

김에서 最高 13.9 ppm, 평균 10.9 ppm, 미역에서 最高 13.3 ppm, 평균 10.1 ppm, 파래는 最高 15.3 ppm, 평균 8.3 ppm이었다. 日本의 測定値¹²⁾는 김 59 ppm, 파래 38 ppm, 玄

米 42 Sample 中 最高 52.4 ppm, 最下 7.12 ppm 였다.

5) 亞鉛 (Zn)

亞鉛은 元素로서 生體內에서 銅과 함께 生化學的으로 必須成分으로 되어 있으며 銅보다는 比較的 많이 存在한다고 한다.

本 實驗의 測定値에서는 김이 最高 5.8 ppm, 平均 3.6 ppm, 미역에서 最高 8.3 ppm, 平均 4.7 ppm, 파래에서는 最高 8.4 ppm, 平均 4.5 ppm 였다. Canada의 水産物¹³⁾ 許用規制値는 100 ppm이고 野菜 및 果實類는 50 ppm 等이다.

結 論

以上の 測定結果를 綜合적으로 檢討한 바 다음과 같은 結論을 얻었다.

① Pb에서 25試料中 檢出事例가 10體으로 이는 産業公害要因으로 因한 汚染의 지역으로 認定된다.

② Cu는 미역에서 檢出量이 높은 편이나 全體的으로 볼때 非汚染地域 보다는 높은 數値로

認定된다.

③ Cd는 汚染地域으로 認定되는 檢出量이 하더라도 日本値에 比하면 적은 量이다. 그러나 沿岸地域의 海水는 점차 그 汚染이 進行되고 있는 것으로 사료된다.

參 考 文 獻

- 1) 日本化學會, "化學と 工業" 21:289 (1970).
- 2) "Official Methods of Analysis of the AOAC" 11th ed., p. 412 (1970)
- 3) 日本化學會, "化學と 工業", 21:292 (1970).
- 4) 山本勇麗, 態丸尚宏, 分析化學, 30: 347 (1971).
- 5) B. E. Saltzman, Anal. chem., 25: 493 (1953).
- 6) "Official Method of Analysis of the AOAC" 11th ed., p. 404 (1970)
- 7) J. F. Uthe, F. A. J. Armstrong and M. P. Stainton, J. Fish. Res. Bd. Canada, 27: 805 (1970)
- 8) 日本藥學會: 衛生試驗法注解 1973.
- 9) 岩園缺敬: 總論, 各論 食品化學 1955 (p. 561)
- 10) 日本公衆衛生協會: 環境條健 Report No 11. p. 9, 1972
- 11) 大森義仁: 食品衛生研究 2. 1966.
- 12) 池田克彦等: 食品衛生學會 雜誌 3. 1972.
- 13) 日本學會, "化學と 工業", 23: 476 (1970)