J. Fd Hyg. Safety 19(3), 132–139 (2004)

경상남도 연안지역 어패류 중의 중금속 함량에 관한 연구-제1보

하강자 · 송주영* · 하대식
*경상남도보건환경연구원, *창원대학교 환경 · 화공시스템공학과*

Study on the Heavy Metal Contents in Fishes and Shellfishes of Gyeongsangnam-Do Coastal Area-Part 1

Gang-Ja Ha, Ju-Yeong Song*, and Dae-Sik Hah
Public Health & Environment Institute Gyeongsangnam-Do, Changwon 641-241, Korea
**Department of Enviromental and Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea*

ABSTRACT – As measures against the environmental pollution, maximum efforts to improve of the environmental pollution have also been made; removal of the contaminated sediments of the bay and the coastal area, monitoring of several heavy metal levels in fishes, shell fishes, sea water and sediment, and so on. The objective of this research is to investigate how much metals are included in the sea water, sediment, fishes and shell fishes in kyeongnam coastal area. Specifically, we are investigating the relationships between the metal included in fishes and sea water, and shell fishes and sediment, and heavy metals and heavy metals respectively. Heavy metals over the studied component and area, the average concentrations of Pb, Cd, Cr and Hg in sea water were 0.0029 mg/L, 0.0005 mg/L, 0.0016 mg/L and ND, those of sediment were 11.9583 mg/kg, 0.2136 mg/kg, 1.9158 mg/kg and Hg 0.0108 mg/kg, those of fishes were 0.4358 mg/kg, 0.0726 mg/kg, 1.1188 mg/kg and Hg 0.0622 mg/kg, and those of shellfishes were Pb 0.6738 mg/kg, Cd 0.2223 mg/kg, Cr 0.5516 mg/kg and Hg 0.0117 mg/kg respectively. In the relationship test, Cd was significant in the relationship between fishes and sea water, and Hg was significant in the relationship between sediment and shellfishes.

Key words: heavy metal, coastal area sea water, shell fishes, sediment

서 론

최근 고도의 경제성장과 더불어 산업의 발달로 각종 공해가 발생하고 공장폐수 및 생활하수에 의해 하천 및 연안해수의 오염은 날이 갈수록 심해지고 있다. 이러한 연안해수의 오염은 어패류를 통해 우리의 식생활로 연결되어지고 결국 중금속이나 잔류농약 등 오염물질을 섭취하게 됨으로써 인체는 오염물질에 노출되고 건강에 악영향을 가져오게 된다.[1,2)]

주기율표에서 105개의 원소 중 80개가 금속이며 그 중 30개의 금속은 독성작용이 있는 것으로 알려져 있고, 다중적인 영향을 가진 주요 독성 금속으로는 As, Cr, Be, Ni, Cd, Pb, Hg이 있으며 인체에 필수적인 금속이지만 과량 노출 시 위해를 입을 수 있는 가능성을 가진 금속은 Co, Cr(III), Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se, Zn이 있고 의학적 치료와 관계된 금속들인 Al, Bi, Ga, Au, Li, Pt와 그와 관련된 금속들 그 밖의 minor toxic metals로 분류된다.[3)]

†Author to whom correspondence should be addressed.

한편, 위와 같은 중금속들이라 할 지라도 정상적인 환경 아래 있는 토양, 하천수, 바닷물, 야생식물, 채소류, 과실류, 곡류 및 각종 동물이나 인체에도 항상 극소량씩 존재하며 어느 정도의 정상농도를 유지하고 있다. 그러나 농약, 산업폐기물, 폐수 등에서 새로이 형성된 오염 중금속들은 주변 환경에 골고루 분산되지 않고 동식물체나 어패류에 집중 축적되는 소위 생물농축현상을 일반적으로 수반하게 된다. 결국 이와 같은 동식물체나 어패류를 사람이 섭취할 때 인체 내에 축적되어 일본의 카드뮴과 수은에 의한 이타이이타이병이나 미나마타병 같은 심각한 만성중독을 일으키게 된다.[4)]

1974년 FAO/WHO(Food and Agriculture Organization/World Health Organization) 합동회의에서는 감시대상이 되는 화학적 오염물질 중 특히 중금속 오염물질로서 납, 수은, 비소, 카드뮴 등을 우선순위로 다루기 시작하였다. FAO/WHO 합동식품오염물질 모니터링사업은 세계 각국의 식품에 함유된 중금속 등 오염물질의 함량에 대한 자료를 수집, 평가하여 이에 대한 지침을 전파하고 이러한 정보를 FAO/WHO 합동 식품규격위원회(The Joint FAO/WHO Codex

Alimentarius Commission)에 제공하여 식품 중 오염물질의 기준 설정을 위한 국제규격작업을 지원하고 있다.[5)]

또한, 중금속에 의한 환경오염을 줄이기 위해 WHO에서는 수산식품 중의 중금속함량에 관한 조사를 진행하고 있으며, 우리나라에서도 하천이나 해안지역을 중심으로 여러 중금속들의 함량에 관한 조사연구를 실시하고 있으며, 생태계내의 생물들의 중금속 농도와 생태계에 미치는 영향의 추정 및 유효한 오염자료 등의 검토를 위한 연구가 진행되고 있다.[6,7)]

일상생활에서 나오는 수질오염원인 생활하수, 각종 쓰레기, 공장에서 흘러나오는 폐수, 농촌에서 사용하는 비료, 농약, 축산업에서 나오는 가축의 분뇨 등 여러 오염물질들이 강이나 하천을 거쳐서 결국은 모두 바다로 흘러 들어가게 된다. 이렇듯 연안해역의 오염도는 그 주변환경의 오염도를 반영하고 있으며, 연안해역의 오염도를 측정하는 방법으로는 해수나 해저퇴적물 또는 이 해역에서 서식하는 해양생물을 이용하는 방법 등이 있다. 해양에 유출된 중금속은 빠르게 해저퇴적물과 결합하여 해저퇴적물에 축적되고, 또한 해양퇴적층에 서식하는 패류에도 축적된다.[8)]

본 연구에서는 경남 연안지역 7곳을 선정하여 그 곳에서 서식하는 패류와 어류 그리고 이 들의 서식환경인 갯벌과 해수를 채취하여 중금속 함량을 조사함으로써 각 연안지역의 중금속오염 실태를 파악하고, 패류와 갯벌, 어류와 해수 중의 중금속 상호간의 상관관계 및 각 시료 중의 중금속간의 상관관계를 분석하여 중금속에 의한 식품의 오염 방지 및 안정성 확보 등을 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

재료 및 방법

2004년 2월에서 5월까지 4개월 동안 경남에서 어?패류 생산량이 많은 7개 연안지역 거제, 고성, 통영, 하동, 사천, 마산, 남해를 대상으로 지역별 중금속 오염도 차이를 알아보기 위해 월 1회 각 지역의 패류, 갯벌, 해수를 채취 하였으며, 어류는 통영, 사천, 마산지역에서 구입하여 시료로 사용하였다.

분석기기 및 시약

분석기기는 유도결합플라즈마분석기(Inductively Coupled Plasma Analyzer, ICP Analyzer)와 자동수은분석기(Automatic Mercury Analyzer)를 사용했으며, 분석조건은 Table 1, 2와 같다.

시료 전처리를 위한 시약으로 질산, 염산 및 황산은 Matsunoen Chemicals Ltd.의 유해금속분석용을 사용했으며, 해수 전처리에 사용된 유기착화제 혼합용액은 10 g의 암모니움 피롤리딘 디티오카바메이트(Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate : APDC, ACROS Chemical Co.)와 10g의 디에틸암모니움디에틸디티오카바메이트(Diethylammonium diethyldithiocarbamate : DDDC, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)를 500 mL의 초순수에 녹여 APDC/DDDC 혼합용액을 만들어 사용하였다. 클로르포름은 Merck사의 특급시약을 사용했으며, Pb, Cd, Cr, Hg 분석용 표준용액은 Merck사의 ICP분석용 1,000 ppm의 표준용액을 사용하여 Hg은 0.001% L-Cystein으로 그 밖의 금속은 0.1 N 질산으로 적정농도로 희석하여 사용하였다.

Table 1. Analysis condition of ICP analyzer

Instruments	SPECTROFLAME(FSP 0A83B) SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GMBH, Germany
Generator Power	1200 W
Pressure	Nebulizer 40 psi Auxiliary 30 psi Coolant 40 psi
Wavelength(nm)	Pb : 220.3 Cd : 228.8 Cr : 267.7

Table 2. Analysis condition of automatic mercury analyzer

Instruments	Mercury SP, Nippon Instruments
Mercury Automizer Main Unit Mercury Automizer Controller Mercury Detector	Automizer MA Automizer MA-1 Detector MD-1
Pressure gauge	Carrier gas pressure : 0.4 kg/cm^2 Combustion gas flow rate : 0.5 L/min
Heating Condition Mode selector Pannel time	 LOW 1st step : 350°C, 4 min 2nd step : 700°C, 6 min
Additive	Shellfish, Fish, Sediment : M+S+M+B+M Sea water : B+S+B+M
	M : Sodium carbonate : Calcium hydroxide(1:1)(W/W) B : Aluminium oxide S : Sample

실험방법

Pb, Cd, Cr, Hg 분석용 시료의 전처리 및 분석 – 해수는 채수 전에 미리 0.1 N 염산용액으로 세척한 후 탈이온수로 세척한 플라스틱 고밀도 폴리에틸렌 용기를 사용하여 채수한 시료를 해양환경공정시험방법,[9)] 해수항에 따라 시험 하

였으며, Pore Size가 0.45 μm인 멤브레인 여과지로 시료를 여과한 후 APDC/DDTC 혼합용액과 클로르포름을 이용하여 추출한 후 추출된 용액을 증발건조 시키고 잔류물을 진한 질산으로 분해시킨 후 1.0 N 질산용액으로 일정량이 되게 하여 ICP석기로 중금속 함량을 측정하였다.

갯벌은 썰물시 연안 퇴적지에서 해양환경공정시험방법9), 해저퇴적물항에 따라 채토, 전처리하였는데, 중금속 분석을 위한 시료 전처리는 공극수를 제거한 후 토양 1 g을 취하여 진한 질산 5 mL와 진한 과염소산 5 mL를 첨가하여 가열분해한 후 1.0 N 질산용액으로 일정량이 되게 하여 ICP분석기로 중금속 함량을 측정하였다

패류는 껍질을 벗긴 후 2차 증류수로 세척하여 부착된 갯벌 및 이물을 제거한 후 잘게 잘라 균질화한 후 A.O.A.C. (Association of offical analytical chemists)분석법[10]에 따라 검체 약 20 g을 정밀히 달아 도가니에 넣고 건조, 탄화시킨 다음 450~550 °C에서 회화하였다. 회화가 불충분할 경우는 30% 질산 2~5 mL를 가하여 완전하게 회화시킨 후 0.1 N 염산용액으로 용해한 후 여과하여 일정량이 되게 하여 ICP 분석기로 중금속 함량을 측정하였다.

어류는 껍질을 제거한 후 가식부위를 약 100 g 취하여 균질화한 후 약 20 g을 정밀히 달아 패류와 동일하게 조작하였다.

분석을 위한 시료전처리 및 분석

해수는 0.5 mL, 갯벌, 어류 및 패류는 50~100 mg의 검체를 정밀히 달아 가열기화금아말감법[11]에 따라 자동수은분석기로 측정하였다.

수분 및 회수율 측정

수분은 패류, 어류 및 갯벌에 대해 A.O.A.C분석법[10]에 따라 상압가열건조법으로 측정하였으며, 각 금속에 대한 회수율은 어류와 패류 각각의 회수 정도를 알아보기 위해 시료를 각 5건씩 선택하여 Hg, Cd, Pb, Cr 표준용액을 넣어 시료 중의 각 금속의 함량을 분석할 때 동일한 방법으로 측정하여 평균값을 구해 회수율을 구하였다.

습식 및 건식회화법의 비교

패류와 어류를 1종씩 무작위로 선택하여 검체 약 10 g를 정밀히 달아 A.O.A.C.분석법[10]에 따라 황산-질산법을 이용한 습식회화법과 건식회화법으로 시료를 전처리하여 Pb, Cd, Cr 함량을 측정한 후 비교 분석하였다.

통계분석

본 연구에서 얻어진 패류와 갯벌 및 어류와 해수간의 중금속함량간의 상관관계와 각 시료중의 중금속 함량간의 상관관계는 Statistical Package for Social Sciences (SPSS) 통계프로그램을 이용하였으며, 변수간의 상관관계는 이변량 상관분석을 통한 피어슨의 상관계수(Pearson correlation coefficient, r)를 구하여 상호관련성을 측정하였다. 상관관계 분석을 이용하면 두 변수간의 선형적 관련성 정도와 관련 방향을 알 수 있는데, 상관관계 분석에 의해 얻어지는 상관계수 은 -1에서 +1사이의 값을 가진다. 즉, 측정된 자료가 좌표 상에 양(+)의 기울기를 갖는 직선에 분포한다면 그때의 상관계수는 양수가 되고, 음(-)의 기울기를 갖는 직선에 가깝게 분포하면 음의 상관계수를 갖는다. N개의 원소를 갖는 두 벡터 X와 Y사이의 각각의 상관 계수 $r_{pearson}$은 다음과 같이 정의된다.[12,13]

$$r_{pearson} = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{N}}{\sqrt{\left(\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}\right)\left(\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{N}\right)}}$$

결과 및 고찰

수분 및 회수율

어류와 패류에 대한 국내 규제치는 생물기준으로 정해져 있어[14] 그에 따라 본 연구에서는 생물기준으로 분석을 하였으며 어류, 패류 및 갯벌에 대한 수분 함량은 참고로 분석하였다. 수분 함량 측정 결과 어류와 패류는 종에 따라 차이를 보였으며, 굴과 바지락이 각각 84.6, 84.9%로 수분 함량이 높게 나타났고, 육질이 단단한 어류는 낮게 나왔으며 특히 방어는 수분 함량이 68.4%로 어류 중 가장 낮게 나왔다. 갯벌의 수분 함량은 지역별로 갯벌의 조성이 달라 다양한 결과를 얻었는데, 그 중 남해의 갯벌이 30.5%로서 가장 높게 나왔다(Table 3).

각 금속에 대한 회수율(%) 시험결과는 Cr이 96.4±0.9로 가장 높았으며 Pb이 93.7±0.7로 가장 낮게 나타났다(Table 4).

습식 및 건식회화법의 비교

시료 전처리방법으로 습식과 건식회화법을 이용하여 두 가지 실험법간의 결과 차이를 살펴보았는데, Table 5와 같은 분석결과를 얻었다. 어류와 패류 모두 Pb은 건식이 높게 (3.5~4.7%) 나왔고, Cd은 습식에서 조금 높게(3.2~5.6%) 나왔으며, Cr은 패류에서는 건식, 어류에서는 습식에서 각각 높게 나왔다. 평균 4.1%의 차이를 보인 분석결과를 바탕으로 본 연구에서는 건식회화법을 선택하여 시료를 전처리 하였다.

Table 3. Moisture content of samples

	Species	Moisture(%)
Seadiment	Geoje	22.33
	Goseong	25.65
	Namhae	30.54
	Masan	24.63
	Sacheon	23.21
	Tongyeong	25.35
	Hadong	29.92
Oyster		84.58
Butter clam		83.24
Short neck clam		84.92
Mussel		77.43
Red seabream		73.25
U-Reog		77.66
Rock fish		74.44
Finespotted flounder		73.36
Spottybelly greeling		79.95
Gray mullet		72.63
Sea-bass		78.37
Yellow tails		68.44

Table 4. Recovery rate of trace metals

Element	Recovery rate(%) ± S.D
Hg	97.4 ± 0.9
Pb	93.7 ± 0.7
Cd	96.1 ± 0.9
Cr	96.4 ± 0.9

S.D : Standard deviation

Table 5. Comparison of wet and dry ashing digestion (mg/kg)

	Species	Pb	Cd	Cr
Shellfishes	Wet Ashing Digestion	0.6318	0.4840	0.4833
	Dry Ashing Digestion	0.7557	0.4680	0.5274
Fishes	Wet Ashing Digestion	0.5355	0.0998	0.3248
	Dry Ashing Digestion	0.5543	0.0972	0.3140

Table 6. Average contents of heavy metals in shellfishes (mg/kg)

Local region	Pb	Cd	Cr	Hg
Geoje	0.7026	0.1748	0.6725	0.0057
Goseong	0.7411	0.3529	0.6724	0.0124
Namhae	1.1571	0.1987	0.9300	0.0086
Masan	0.5471	0.1940	0.4325	0.0203
Sacheon	0.5715	0.2072	0.3884	0.0082
Tongyeong	0.5635	0.2573	0.4280	0.0128
Hadong	0.7691	0.2412	0.7427	0.0100

패류, 어류, 갯벌 및 해수 중의 중금속함량

패류는 종에 따라서 체내 중금속 농도가 다른 분포를 보이는 것을 환경지표생물로서의 패류 이용에 대한 논문이나 굴과 담치의 비교 논문에서 증명된 바 있으며, 종에 따른 체내 축적 농도 차이가 굴과 진주담치에 대하여 카드뮴은 2:1(굴:진주담치) 납은 10:1(굴:진주담치)의 비율을 보여 종에 따라 체내 중금속을 농축하는 정도가 차이가 있는 것으로 보고되었다.[15~17)]

본 연구에서 각 지역별 중금속 함량은 Table 6과 같으며, Pb의 평균함량은 0.6738(0.0440~1.8692) mg/kg이었으며, 남해가 1.1571 mg/kg로 가장 높았고 마산이 0.5471 mg/kg로 가장 낮았다. 김 등(1990)[22)] 0.39 mg/kg, 서남해안을 대상으로한 김(1988)[23)] 0.28 mg/kg 보다는 높게 나타났다. 국내 및 외국규제치에 못 미치는 결과로 미루어 보아 경남연안의 패류의 Pb 오염도는 상대적으로 낮은 것으로 사료된다.

Cd의 평균함량은 0.2223(0.0140~0.70[17)] mg/kg였으며, 지역은 고성이 0.3529 mg/kg로 가장 높았고 거제가 0.1748 mg/kg로 가장 낮았다. 다른 조사결과와 비교해 보면 원[20)] 0.12 mg/kg 보다는 높았지만, 그 외 현 등[18)] 0.744 mg/kg, 이 등[19)] 0.58 mg/kg, 김 등(1990)[22)] 0.44 mg/kg, 서남해안을 조사한 김(1988)[23)] 0.36 mg/kg, 염[21)] 2.494 mg/kg보다는 매우 낮았다. 국내 및 외국규제치에 못 미치는 결과로 미루어 보아 경남연안은 Pb과 마찬가지로 Cd의 오염도도 낮다고 사료된다.

Hg의 평균함량은 0.0117(0.0008~0.0953) mg/kg이었으며, 지역은 마산이 0.0203 mg/kg으로 가장 높았고 거제가 0.0057 mg/kg으로 가장 낮았다. 다른 조사결과를 보면, 현 등[18)] 0.038 mg/kg으로 조사되어 있다. 본 조사결과 Hg은 다른 조사결과 보다 조금 높게 나왔지만, 국내 및 외국규제치에 못 미치는 결과로 보아서 경남연안의 패류의 Hg 오염도는 낮다고 사료된다.

본 연구에서 Pb의 평균함량은 0.4358(0.0135~1.1479) mg/kg이었으며, 지역은 통영이 0.5233 mg/kg으로 가장 높았고 마산이 0.2520 mg/kg으로 가장 낮았다. 이는 국내 및 외국규제치에 훨씬 못 미치는 안전한 수준이었다.

갯벌 중의 중금속 함량은 Table 7과 같으며, Pb의 평균함량은 11.9583(5.4569~25.2946) mg/kg이었으며, 고성이 19.3815 mg/kg로서 가장 높았고 사천이 6.1447 mg/kg으로 가장 낮았다. 다른 보고 자료와 비교해 보면, 현 등[18)] 6.054 mg/kg 보다는 높고 서 등[37)] 18.16 mg/kg, 온산만을 대상으로 한 이 등(1989)[38)] 32.35~40 mg/kg, 진해·한산만을 대상으로 한 이 등(1986)[39)] 29 mg/kg 보다는 상당히 낮게 나타나 다른 지역보다는 오염도가 낮은 것으로 사료되었다.

Cd의 평균함량은 0.2136(0.0917~0.3776) mg/kg이었으며,

통영이 0.3157 mg/kg로서 가장 높았고 마산이 0.1385 mg/kg으로 가장 낮았다. 현 등[18] 0.001 mg/kg 보다는 높고 진해?한산만을 대상으로 한 이 등(1986)[39] 0.34 mg/kg 및 온산만을 대상으로 한 이 등(1986)[38] 0.5-1.0 mg/kg 보다는 낮게 나타났다.

Cr의 평균함량은 1.9158(1.1702~3.1143) mg/kg이었으며, 남해가 2.8736 mg/kg으로서 가장 높았고 하동이 1.3615 mg/kg으로 가장 낮았다.

Hg의 평균함량은 0.0108(0.0021~0.0354) mg/kg이었으며, 고성이 0.0161 mg/kg로서 가장 높았고 사천이 0.0049 mg/kg으로 가장 낮았다. 현 등[18] 0.002 mg/kg과는 많은 차이를 보였고 한국연안을 조사한 이 등[19] 0.03 mg/kg과는 약간의 차이를 보였다.

본 연구에서 해수 중의 중금속함량은 Table 8과 같으며, 해수 중의 중금속함량 자료는 자연함량[42] (Hg 0.03 μg/L, Cd 0.02-0.25 μg/L, Pb 0.02-0.4 μg/L, Cr 0.04-0.43 μg/L), 황 등[43]의 한산?거제만 해수의 평균중금속 함량(Cd, Pb : Interminable, Hg 0.132 μg/L), 김 등44)의 진해만 자료

Table 7. Contents of heavy metals in sediment (mg/kg)

Local region	No. of sample	Variables	Pb	Cd	Cr	Hg
Geoje	4	Min.	7.8908	0.1692	1.2062	0.0034
		Max.	18.1074	0.3690	2.3840	0.0195
		Mean	11.3056	0.3008	1.6574	0.0102
Goseong	4	Min.	18.7443	0.2202	1.4077	0.0063
		Max.	19.9958	0.2770	2.1965	0.0354
		Mean	19.3815	0.2429	1.8073	0.0161
Namhae	4	Min.	10.9019	0.0917	2.7477	0.0021
		Max.	13.5094	0.1946	3.1143	0.0137
		Mean	12.4745	0.1629	2.8736	0.0086
Masan	4	Min.	11.9464	0.1035	1.5357	0.0164
		Max.	13.3162	0.1880	2.7935	0.0235
		Mean	12.7015	0.1385	1.9142	0.0192
Sacheon	4	Min.	5.4569	0.1538	1.3242	0.0039
		Max.	7.1134	0.1954	1.9662	0.0062
		Mean	6.1447	0.1734	1.5618	0.0049
Tongyeong	4	Min.	10.1636	0.2053	1.4715	0.0044
		Max.	25.2946	0.3776	2.8743	0.0231
		Mean	14.9870	0.3157	2.2347	0.0097
Hadong	4	Min.	5.5205	0.1100	1.1702	0.0038
		Max.	7.8798	0.2274	1.8448	0.0107
		Mean	6.7130	0.1610	1.3615	0.0071
Total	28	Min.	5.4569	0.0917	1.1702	0.0021
		Max.	25.2946	0.3776	3.1143	0.0354
		Mean	11.9583	0.2136	1.9158	0.0108

Table 8. Contents of heavy metals in sea water (mg/kg)

Local region	No. of sample	Variables	Pb	Cd	Cr	Hg
Geoje	4	Min.	0.0016	0.0003	0.0003	ND
		Max.	0.0040	0.0006	0.0016	ND
		Mean	0.0027	0.0005	0.0009	ND
Goseong	4	Min.	0.0016	0.0004	0.0010	ND
		Max.	0.0039	0.0006	0.0049	ND
		Mean	0.0024	0.0004	0.0027	ND
Namhae	4	Min.	0.0022	0.0001	0.0004	ND
		Max.	0.0069	0.0010	0.0016	ND
		Mean	0.0042	0.0005	0.0010	ND
Masan	4	Min.	0.0024	0.0006	0.0020	ND
		Max.	0.0043	0.0019	0.0037	ND
		Mean	0.0032	0.0011	0.0028	ND
Sacheon	4	Min.	0.0004	0.0001	0.0002	ND
		Max.	0.0032	0.0003	0.0052	ND
		Mean	0.0013	0.0002	0.0018	ND
Tongyeong	4	Min.	0.0010	0.0001	0.0007	ND
		Max.	0.0068	0.0004	0.0012	ND
		Mean	0.0033	0.0003	0.0009	ND
Hadong	4	Min.	0.0010	0.0002	0.0005	ND
		Max.	0.0057	0.0006	0.0016	ND
		Mean	0.0030	0.0003	0.0009	ND
Total	28	Min.	0.0004	0.0001	0.0002	ND
		Max.	0.0069	0.0019	0.0052	ND
		Mean	0.0029	0.0005	0.0016	ND

(Pb 0.010~0.237 μg/L, Cd 0.012~0.103 μg/L), 이 등[45] 임해공단 연안의 해수자료(Pb 0.013~0.12 μg/L, Cd 0.007~0.021 μg/L) 및 노 등[46]의 가덕도주변 해수자료(평균농도 Pb 1.713 μg/L, Cd 49.284 μg/L, Cr 0.462 μg/L, Hg 0.111 μg/L) 등이 보고 되어있다.

본 연구결과에서는 Pb의 평균함량은 0.0029(0.0004~0.0069) mg/L였으며, 남해가 0.0042 mg/L로서 가장 높았고 사천이 0.0013 mg/L로 가장 낮았으며, 위의 자료 들과 비교해 보면 자연함량[42]을 비롯하여 다른 결과치 보다 상당히 높은 것으로 나타났다.

Cd의 평균함량은 0.0005(0.0001~0.0019) mg/L였으며, 마산이 0.0011 mg/L로서 가장 높았고 사천이 0.0002 mg/L로 가장 낮았으며, 위의 자료들과 비교해 본 결과 자연함량과 이등(1996)[45]의 자료 보다는 높고 김 등(1994)[44]의 결과치와는 비슷하였으며 노 등(2000)[46]의 가덕도 주변 해수 보다는 낮았다.

본 연구결과에서는 Pb의 평균함량은 0.0029(0.0004~0.0069) mg/L였으며, 남해가 0.0042 mg/L로서 가장 높았고

사천이 0.0013 mg/L로 가장 낮았으며, 위의 자료 들과 비교해 보면 자연함량[42]을 비롯하여 다른 결과치 보다 상당히 높은 것으로 나타났다.

Cd의 평균함량은 0.0005(0.0001~0.0019) mg/L였으며, 마산이 0.0011 mg/L로서 가장 높았고 사천이 0.0002 mg/L로 가장 낮았으며, 위의 자료들과 비교해 본 결과 자연함량과 이등(1996)[45]의 자료 보다는 높고 김 등(1994)[44]의 결과치와는 비슷하였으며 노 등(2000)[46]의 가덕도 주변 해수 보다는 낮았다.

Hg은 기기의 검출한계(0.0005 μg/L)에 못미쳐서 분석하지 못하였다.

본 조사의 패류와 어류 중의 중금속 함량을 갯벌과 해수 중의 농도와 비교한 결과를 요약하면, 패류와 갯벌에서 패류에는 갯벌에 비해 Hg이 많이 함유되어 있고, 갯벌에는 패류에 비해 Pb이 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 어패류와 해수에서는 모든 중금속 함량이 해수에서는 낮았으나 이는 어패류의 생활환경과 관련이 있는 것으로 추정되는데, 진흙속의 유기물이나 그 밖의 각종 조류를 함께 먹으므로써[47] 다른 어류에 비해 중금속 함량이 대부분의 금속에서 비교적 높은 것으로 추정되어진다.

상관관계 분석

이매패류(二枚貝類)를 중금속 혼합물에 노출하였을 경우, 중금속간에 간섭효과가 일어나 어느 특정 중금속이 그 체내로 흡수되는 다른 중금속의 유입을 저해하거나 혹은 증가시킨다는 보고들이 나오고 있으며,[55-57] Tacnet 등(1990)[58]과 Bobilya 등(1992)[59]은 아연과 카드뮴은 transport site에 대해서 비슷한 affinity를 가진다고 보고하였다. 한 등[60]도 총알고둥에서 transport system상에서 카드뮴과 아연은 경쟁하여 아연이 카드뮴의 흡수를 감소시킨다고 추정하였고, 동시노출시험 결과 아연은 카드뮴의 제거에 별다른 영향을 미치지 않지만, 카드뮴은 아연을 더 빠른 속도로 제거 되도록 하는 것으로 나타난다고 하였다. 그래서 본 연구에서는 여러 가지 조건에서 중금속 상호간의 상관관계를 알아보았다.

전체 패류와 갯벌 및 어류와 해수의 상관관계를 통계프로그램을 이용하여 알아본 결과 Table 8과 같이 패류와 갯벌은 Hg이 r=0.401이었고, 어류와 해수는 Cd이 r=0.493으로 유의한 상관관계를 나타내었다. 좀더 폭 넓은 상관관계를 알아보기 위하여 지역적인 요인을 추가해 본 결과 패류와 갯벌에서는 Table 9에서 보는 바와 같이 거제에서는 Cd (r=0.519)과 마산은 Pb(r=0.418)이 각각 유의한 상관관계를 나타내었으며, 어류와 해수에서는 Table 10에서와 같이 마산에서는 Pb(r=1.000), Cd(r=0.975)가 강한 상관관계를 나타냈고 Cr(r=-0.659)은 보통의 상관관계를 나타내는 등 중금속 모두에서 상관관계를 나타내었다.

Table 8. Correlation coefficient of heavy metals between shellfishes and sediment, and sea water and fishes

Samples	Metals	r
Shellfishes Sediment	Hg	0.401
Sea water Fishes	Cd*	0.493

*P<0.05

Table 9. Correlation coefficient of heavy metals between shellfishes and sediment in each local region

Local region	Metals	r
Geoje	Cd	0.519
Goseong	Cu	0.422
Masan	Pb	0.418

Table 10. Correlation coefficient of heavy metals between fishes and sea water in each local region

Local region	Metals	r
Masan	Pb**	1.000
	Cd**	0.975
	Cr	-0.659

*P<0.05, **P<0.01

각 시료 중의 중금속간의 상관관계는 Table 11~13에 나타

Table 11. Correlation coefficient of heavy metals in shellfishes

	Pb	Cd	Cr	Hg
Pb	-			
Cd	0.280*	-		
Cr	0.609**	0.161	-	
Hg	0.054	0.017	-0.035	-

*P<0.05, **P<0.01

Table 12. Correlation coefficient of heavy metals in sediment

	Pb	Cd	Cr	Hg
Pb	-			-
Cd	0.124	-		
Cr	0.433**	0.011	-	
Hg	0.712**	0.032	0.426**	-

*P<0.05, **P<0.01

Table 13. Correlation coefficient of heavy metals in fishes

	Pb	Cd	Cr	Hg
Pb	-			
Cd	0.268	-		
Cr	-0.135	-0.111	-	
Hg	0.120	-0.319	-0.197	-

*P<0.05, **P<0.01

Table 14. Correlation coefficient of heavy metals in sea water

	Pb	Cd	Cr
Pb	-		
Cd	0.089	-	
Cr	-0.152	0.324	-

*P<0.05, **P<0.01

난 바와 같이 패류에서는 Pb-Cr(r=0.609)간에 유의한 상관관계가 나타났다.

결 론

본 연구에서는 경남 연안지역의 패류, 어류, 갯벌 및 해수 중의 중금속함량과 각 중금속간의 상호 상관관계를 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 패류 중의 평균중금속 함량은 Pb 0.6738 mg/kg, Cd 0.2223 mg/kg, Cr 0.5516 mg/kg 및 Hg 0.0117 mg/kg이었으며, 지역별 평균함량은 Pb는 남해 1.1571 mg/kg, Cd는 고성 0.3529 mg/kg, Cr은 남해 0.9300 mg/kg 및 Hg은 마산 0.0203 mg/kg으로 가장 높게 나타났다.

2. 어류 중의 평균중금속 함량은 Pb 0.4358 mg/kg, Cd 0.0726 mg/kg, Cr 1.1188 mg/kg 및 Hg 0.0622 mg/kg이었으며, 지역별 평균함량은 Pb는 통영 0.5233 mg/kg, Cd는 마산 0.0995 mg/kg, Cr은 통영 0.9112 mg/kg 및 Hg은 통영 0.0756 mg/kg으로 가장 높게 나타났다.

3. 갯벌 중의 평균중금속 함량은 Pb 11.9583 mg/kg, Cd 0.2136 mg/kg, Cr 1.9158 mg/kg 및 Hg 0.0108 mg/kg이었으며, 해수 중의 평균중금속 함량은 Pb 0.0029 mg/L, Cd 0.0005 mg/L 및 Cr 0.0016 mg/L이었다.

4. 패류와 갯벌 및 어류와 해수간의 상관관계는 각각 Hg와 Cd에서 유의한 상관관계를 나타내었으며, 지역별 패류와 갯벌간의 상관관계는 거제는 Cd(r=0.519)과 마산은 Pb(r=0.418)에서 각각 유의한 상관관계를 나타냈고 지역별 어류와 해수간의 상관관계는 마산은 Pb(r=1.000), Cd(r=0.975) 등 전체 금속에서 상관관계를 나타내었다.

5. 어류와 패류 중의 유해 중금속함량은 국내 해산 어?패류에 대한 규제치인 Pb 2.0 mg/kg이하, Cd 2.0 mg/kg이하 및 총수은 0.5 mg/kg이하를 초과하지 않았다.

참고문헌

1. 秋山高, 環境保健-上水?下水を中心とした最近の研究から, *公衆衛生*, **46**(5), 344 (1982).
2. 創田亮, 水環境の生態とその保全, *公衆衛生*, **51**(6), 373, (1987).
3. Goyer, Robert A. and Clarkson, W. Toxic effects of metals In., Curtis D. Klassen casarett & doull's Toxicology, 6th edition, Mc graw Hill, Califonia, (2001).
4. Kim O. H. A Study on the Heavy Metal Contents of Korean Salt-Fermented Fish and Shellfish Products, MS Thesis, Graduate School of Food and Agriculture, Korea University, Seoul, Korea, (1985).
5. Kim. J. M. Screening of heavy metals in Korean edible shellfish, A master's thesis, Dept. of Food and Nutrition, Seoul National University, pp.5-10, (2003).
6. Lee, B. G., WHO's New Recommendation to the Permissible Levels of Toxic Substances, *Korea J. Occup. health,* **19**(1), 89 (1980).
7. 정상진, 유갑봉, 금강 담수어의 중금속 함량에 관한 연구, *환경생물학회지*, **8**(2), pp.59 (1990).
8. Martin, J. M. and M. Whitfield, The significance of the river input of chemical elements to the Ocean, In trace metals in sea water, ed. C. S. Wong, E. Boyle, K. W, Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg, Plenum, New York, pp.265-296, (1983).
9. 해양수산부, 해양환경공정시험방법, p.8-196, (2002).
10. AOAC. Official methods of analysis. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington. D. C., pp.864-871, (1990).
11. Nippon Instruments Corporation Instruction manual for mercury SP-3D, pp.30-34, (1993).
12. 김종수, SPSS/PC+ 바로쓰기, 홍진출판사, 서울, pp.76, (1996).
13. 김용희, 통계학, 자유아카데미, 서울, pp.178, (1984).
14. 식품의약품안전청, 식품공전, pp.45-46, (2002).
15. Hwang, G. C., S. J. Kim and C. H. Wi, Heavy Metal Concentration in oyster, Crassoatrea gigas And Blue mussel, Mytilus edulis in Hansan-Geoje Bay, *Bull. Nat. Fish. Res. Dev. Agency.*, **37**, 201-209 (1986).
16. Hwang, G. C., K. C. Song and C. H. Wi, Heavy Metal Concentration of Sea Water and Shellfish in Kamak Bay. *Bull. Nat. Fish. Res. Dev. Agency.* **48**, 205-215, (1993).
17. Hwang, G. C., K. C. Song and C. H. Wi, Heavy Metal Concentration of Sea Water and Shellfish in Charanman-Saryagdo and Mirukdo Area. *Bull. Nat. Fish. Res. Dev. Agency.* **48,** 217-225, (1993).
18. Hyun, D. Y. and D. B. Lee, A Study on the Heavy Metal Level of fishes and Shellfishes in Western Coast of Chungnam Area. *Res. Rep. Env. Sci. Tech. Chungnam Univ. Korea*, **12**, 65-80 (1994).
19. 서윤수, 이홍재, 박종겸, 김민호, 이정희, 해양환경중 중금속 함량에 관한 조사연구, *국립환경연구원보*, **10**, 165-171 (1988).
20. 원종훈, 한국산 어패류중의 수은, 카드뮴, 납, 구리의 함량, *한국수산학회지*, **6**(1), 9-18 (1973).

21. 염용태, 패류 및 부유식물을 통한 우리나라 연안수의 중금속 오염도 기초조사, *고려의대논집*, **20**(2), 31 (1983).
22. 김길생, 식품중의 미량금속에 관한 조사연구(연안 패류중의 미량금속 함유량에 관하여), *국립보건원보*, **27**(2), 388 (1990).
23. 김충배, 한국 서남해 연안 서식 패류중의 중금속 함량에 관한 연구, 연세대학교 산업경영대학원, 석사학위논문, (1988).
24. Goldberg, E. D., T. B. Vaughan, J. W. Farrington, G. Harvey, J. H. Martin, P. L. Parker, R. W. Risebrough, W. M. Robertson and E. Schneider, The International Mussel Watch, *National Academy of Sciences. Environ. Conserv.*, **5**(2), (1978).
25. Kim, Y. C. and S. H. Han, A Study on Heavy Metal Contents of the Fresh Water Fish, and the Shellfish in Korean, *J. Fd Hyg. Safety*, **14**(3), 305-318 (1999).
26. Kim, S. K., A Study on the Heavy Metals Contents of Shellfish in Western Coast of Korea. *Soonchunhyang J. Nat. Sci.*, **3**(1), 353-364 (1997).
27. 市川富夫, 鐵, 亞鉛, 銅の 生體內作用機能と 食品中の 含量に ついて, *日本食品衛 生研究所*, **33**(11), 75-83 (1983).
28. Baik, D. W., K. P. Kwon, 식품중의 미량금속에 관한 조사연구, *국립보건원보*, **25**, 551-564 (1988).
29. Rainbow, P. S. and S. L. White, Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans, zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle. *Hydrobiol*., **174**, 245-262 (1989).
30. Rainbow, P. S., D. J. H. Phillips and M. H. Depledge. The significance of trace metal concentratons on marine invertebrates. *Mar. Pollut. Bull*. **21**, 321-324 (1990).
31. 권우창, 원경풍, 김준환, 소유섭, 이희덕, 박건상, 이종옥, 성덕화, 서정숙, 김미희, 이만술, 이경진, 백덕우, 식품중의 미량금속에 관한 조사연구, *국립보건원보*, **26**, 447-460 (1989).
32. 한선희, 시판 어류중의 Cd과 Zn함량에 관하여, *서울특별시보건환경연구원보*, **15**, 59-69 (1979).
33. 최한영, 한강에 서식하는 담수어의 부위별 중금속 함량에 관한 조사연구, *서울특별시보건환경연구원보*, **21**, 157-165, (1985).
34. WHO, Enviromental Health Criteria, No.1, Mercury, Geneva, (1976).
35. Reilly, C., Metal contamination of food, Applied Science Publishers, London, England, pp.116-122, (1980).
36. 소유섭, 우리나라 어패류중 미량금속 함량 및 안전성평가, *한국식품영양과학회지*, **29**(4), 549-554 (2000).
37. 서윤수, 이홍재, 박종겸, 김민호, 이정희, 연안 서식 어패류 및 해저 퇴적물 중의 유해중금속함량에 관하여, *국립보건원보*, **9**, 167 (1987).
38. 이필용, 박종수, 윤금영, 온산만의 중금속 오염에 관한 연구, *국립수산진흥원 연구보고*, **43**, 41 (1986).
39. 이필용, 권락연, 강청미, 최희구, 문정웅, 진해만 및 거제 한산만의 해저퇴적물중의 중금속함량에 관한 연구, *국립수산진흥원연구보고*, **39**, 7 (1986).
40. 국립수산진흥원, 한국연안어장 보전을 위한 환경오염 조사연구, pp.58, (1983).
41. 박상철, 진해?마산만 해역의 해수오염에 관한 연구, 해양의학, pp.35-45, (1989).
42. 국립수산진흥원, 해양환경보전, *수산기술지*, **23**, (1988).
43. 황규철, 김성준, 이응호, 한산, 거제만 굴, 진주담치 및 해수의 중금속 함량, *부산수산대학연구보고*, **24**(1), 121-128 (1984).
44. 김경태, 홍기훈, 이수형, 진해만 표층해수중의 중금속 농도분포, *한국해양학회지*, **16**, 19-27 (1994).
45. 이인숙, 노분조, 송준임, 김은정, 한국 임해 공단 연안에서 퇴적물, 해수 및 굴의 중금속 함량. *Korean J. Ecol.*, **19**(3), 261-270, (1996).
46. 노미경, 차미선, 박근태, 손홍주, 문두호, 이상준, 가덕도주변 해역 해수의 중금속 함량, 부산수산대학교 환경문제연구소, *환경연구보*, **18**, 49-53, (2000).
47. 학원출판공사, 학원대백과사전, 서울, pp.232-235, (1994).
48. 日本藥學會編, 衛生試驗法注解, 金原出版社, 東京, pp.23-93, 319-403, (1983).
49. 堀口博, 公害食品, 三共出版社, 東京, pp.1-42, (1977).
50. 환경부, 세계보건기구(WHO) 먹는물 수질관리 지침서, pp.153-307, (1998).
51. 堀口博, 公害と毒, 危險物 無機編, 三共出版社, 東京, pp.16-84, 94-108, (1971).
52. Turnlund, J. R., Modern nutrition in health and disease", Lea & Febiger, pp.231-241, (1994).
53. Mills, C. F., Zinc in human biology, London, International Life Sciences Institute, (1989).
54. Enviroment protection agency, Quality criteria for water, U.S. Washington. D.C., pp.20, (1978).
55. Elliott, N. G., R. Swain and D. A. Rits, Metal interaction during accumulation by the mussel Mytilus edulis planulatus. *Marine Biology*, **93**, 395-399, (1986).
56. Engel, D. W., Accumulation and cytosolic partitioning of metals in the American oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Environmental Research*, **47**, 89-102 (1999).
57. Martinez, M., J. D. Ramo, A. Torreblanca and J. Diaz-Mayans, Effect of cadmium exposure on zinc levels in the brine shrimp Artemia parthenogenetica, *Aquaculture*, **172**, 315-325, (1999).
58. Tacnet, F., D. W. Watkins and P. Ripoche, Studies of zinc transport into brush-border membrane vesicles isolated from pig small intestine, *Biochemical et biophysical Acta*, **1024**, 323-330 (1991).
59. Bobilya, D., M. Briske-Anderson and P. G Reeves, Zinc transport into endothelial cells is facilitated process, *Journal of Cellular Physiology*, **151**, 1-7 (1992).
60. 한수정, 이인숙, 총알고둥에서 카드뮴과 아연의 축적과 제거, *한국생태학회지*, **24**(1), 35-43, (2001).