

## 우리나라 주요 김 생산해역의 해수 및 물김에 대한 위생학적 평가

정상현 · 신순범 · 오은경 · 조미라<sup>1</sup> · 윤민철<sup>1</sup> · 이희정<sup>1</sup> · 손광태<sup>2\*</sup>

국립수산과학원 남해수산연구소 양식산업과, <sup>1</sup>국립수산과학원 식품위생가공과, <sup>2</sup>국립수산과학원 남동해수산연구소

### Sanitary Evaluation for Seawater and Laver *Pyropia* sp. in the Major Laver Growing Areas, Korea

Sang Hyeon Jeong, Soon Bum Shin, Eun Gyoung Oh, Mi-Ra Jo<sup>1</sup>, Min Chul Yoon<sup>1</sup>, Hee Jung Lee<sup>1</sup> and Kwang-Tae Son<sup>2\*</sup>

Aquaculture Industry Division, South Sea Fisheries Research Institute, National Institute Fisheries Science, Yeosu 59780, Korea

<sup>1</sup>Food Safety and Processing Research Division, National Institute Fisheries Science, Busan 46083, Korea

<sup>2</sup>Southeast Sea Fisheries Research Institute, National Institute Fisheries Science, Tongyoung 53085, Korea

Sanitary evaluation of seawater and *Pyropia* sp. laver collected from the five major laver growing areas in Korea was performed four times over the course of a year. The seawater quality in four of these five areas was regarded as the clean area according to Korean criteria, but the seawater at one investigation site in Seoheon area was found to exceed the standard for fecal coliform. In the bacteriological safety analysis of laver (raw source), the percentages of samples not conforming to Chinese criteria at the five sites were 55.6% (Seocheon), 70.0% (Shinan), 81.8% [Jindo (Haenam)], 63.6% (Wando), and 28.6% [Goheung (Jangheung)]. Pathogenic bacteria were not detected in all laver samples. The food safety of laver (raw source) based on heavy metal concentration was confirmed using Korean criteria; the concentrations of heavy metals in laver samples collected from the major laver growing areas were 0.008-0.632 mg/kg wet weight (ww) lead, 0.024-0.137 mg/kg ww cadmium, 0.908-2.892 mg/kg ww total arsenic, and 0.003-0.013 mg/kg ww total mercury. Therefore, pollution source management and periodic monitoring of heavy metals may be required to improve the food safety of laver produced in these laver growing areas.

Key words: Laver, Coliform group, *E. coli*, Heavy metal, Food safety

### 서 론

해조류는 식품으로서의 기능 외에도 의약품, 사료, 비료 등으로 활발하게 이용되고 있으며(Cardozo et al., 2007; Kim et al., 2013), 최근에는 바이오 에너지 및 소재 산업뿐만 아니라 생리 활성물질 추출을 통한 기능성 건강식품과 화장품 개발에도 관여하고 있어 식품분야를 비롯한 다양한 고부가가치 산업분야에서 그 용도가 확대되고 있다(Choi et al., 2014; Bae et al., 2015; Kim et al., 2015; Ra et al., 2016). 특히 해조류 중에서도 김은 탄수화물과 단백질이 각각 약 40%와 30-40% 정도를 함유하고 있고, 이중 탄수화물의 대부분은 다당류에 속하는 식물성 섬유질이라 다이어트 식품으로도 각광받고 있다(Jimenez-Escrig and Sanchez-Muniz, 2000; Lee and Lee, 2014). 또한 칼슘, 마그네슘, 요오드, 철분, 아연 및 망간 등과 같은 무기질도 약 10%

정도로 풍부하고 균형 있게 함유되어 있어 국내 해조류 소비량 중에서도 가장 많은 비중을 차지하고 있다(Kim et al., 2014). 김 생산량에 있어서도 해조류 총 생산량 약 120만톤 중 약 40만톤이 김 생산량으로, 단일 품종으로는 약 32%로 해조류 양식산업에서 두 번째로 가장 큰 부분을 차지하고 있다(FAO, 2015). 이에 따라 김 관련 제품의 수출량이 2016년 기준 약 1만8천톤으로 매년 증가하는 추세이며, 수출 금액으로는 3억5천만 달러로 수산물 가공 제품 중에서도 단연 1위인 가장 대표적인 품목으로 급부상하고 있다(MOF, 2016). 하지만 김 양식업계 및 가공업계에서는 생산량을 늘리는데 집중을 하다 보니 김 생산 및 가공 단계 상에서 발생할 수 있는 각종 이화학적 및 미생물학적 위해요소를 간과하여 문제시되는 사례가 빈번히 발생하고 있다. 또한 과거부터 김은 대부분 건조된 형태로 소비되었기에 위생적인 부분에 있어서 큰 관심을 갖지 않아왔던 것이 업계 대부분의

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2017.0343>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 50(4) 343-351, August 2017

Received 1 August 2017; Revised 16 August 2017; Accepted 21 August 2017

\*Corresponding author: Tel: +82. 55. 640. 4760 Fax: +82. 55. 641. 2036

E-mail address: ktson@korea.kr

인식으로 퍼져있다. 그리고 현재 주요 김 수출국으로 미국, 일본, 태국, 중국 등이 있지만, 김 제품의 안전성에 대한 명목으로 리콜 조치 요구 또는 폐기처분이 되는 사례가 빈번하게 발생하고 있어 경제적 손실 발생과 함께 이에 대한 대책이 점차 요구되고 있으므로, 앞으로의 김 산업 육성 및 수출증대와 어민들의 경제적 가치를 창출하기 위해서는 여러 수입국에서 요구하고 있는 위생·안전성 기준에 맞춘 김 생산 및 가공과정의 개선이 필요한 실정이다(Ock, 2010). 또한 김 양식이 이뤄지는 연안에도 점차 도시화 및 산업화가 진행되어 위생지표세균 및 중금속 오염도의 심화로 오염된 김을 섭취했을 경우 인체에 위해성을 줄 수 있으므로, 김 생산해역에 대한 주기적인 위해성 평가가 필요하다(Mallin et al., 2000; Glasoe et al., 2004; Walters et al., 2011; Qiao et al., 2013; Delbecq and Verdoodt, 2016).

한편 김의 안전성 검증을 위한 이화학적 및 미생물학적 오염도를 확인하는 연구는 많이 수행되어 왔으나, 일부 제한된 지역의 김 생산해역과 가공제품들에 의한 연구가 대부분이었고(Ok et al., 2007; Son et al., 2012; Kim and Yoon, 2013; Kim et al., 2016; Yang et al., 2016), 우리나라 전반적인 김 생산해역에 대한 실질적인 위생학적 조사가 이뤄진 연구가 아직 미흡하였다.

따라서 본 연구에서는 김의 식품안전성을 확인하기 위한 첫 단계인 김 생산해역에 대한 위생학적 평가의 필요성이 대두됨에 따라, 우리나라 해역 내 김 양식시설의 약 75%를 차지하고 김 양식산업이 가장 활발하게 운영되는 전남 해역 4개소[신안, 완도, 진도(해남), 고흥(장흥)]와 전국 김 양식시설의 약 8%를 차지하고 전국 최대규모 김 가공특화단지를 확보하고 있는 충남 서천 해역 1개소(KMI, 2015)에 해수 및 물김 조사지점을 설정하여 얻은 위해요소 분석결과를 토대로 김 생산단계에서의 위생상태를 평가하고 이에 대한 근거자료를 마련하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 조사지점 및 시료채취

김 생산단계의 미생물학적 위생요소 및 중금속 모니터링을 위한 해역으로 우리나라 주요 김 생산해역 중 5개소[충남 서천, 전남 신안, 완도, 진도(해남), 고흥(장흥)]를 선정하였다. 이 중 장흥의 김 생산해역을 선정하여 1회 조사를 수행하였으나, 물김 시료 확보에 어려움이 있어 이후 조사부터는 고흥에 김 생산해역을 재설정하여 조사를 수행하였다. 각 생산해역의 해수 및 물김 시료의 조사지점은 양식장의 분포 및 지리학적인 요건을 고려하여 각 해역별로 해수 10개 지점 이상 및 물김 3개 지점을 설정하였으며, 2016년 1월, 2월, 3월 및 11(또는 12)월 총 4회 조사 일정 동안 각 조사지점에서 시료를 채취하였다(Fig. 1).

해수 시료는 표층용 채수기에 멸균된 250 mL 광구병(Duran, Germany)을 장착한 후, 표층으로부터 약 10-30 cm 깊이에서 채수하였으며, 물김 시료의 경우, 부유식 또는 지주식 김 양식장에서 직접 채취하여 무균 지퍼백인 Whirl-pak (Nasco, USA)

에 담은 후, 10°C 이하로 저온 유지시켜 실험실까지 운반하였으며, 실험은 시료채취 시간으로부터 24시간 이내에 모두 수행하였다.

### 위생지표세균 및 병원성세균 분석

해수 및 물김 시료의 대장균군, 분변계대장균 및 일반세균 수 분석은 Laboratory procedures for the examination of seawater and shellfish (APHA, 1985) 방법에 준하여 실시하였으며, *Escherichia coli* 분석은 Bacteriological Analytic Manual (FDA, 1998) 및 식품의 기준 및 규격(식품공전) (KFDA, 2016)에 준하여 실시하였다. 조사기간 중 채취된 해수 및 물김 시료는 각각 아래와 같이 분석하였으며, 물김의 경우 동일 시료에 대한 3회 반복 실험결과를 도출하여 나타내었다.

#### 일반세균수

해수 1 mL, 물김 1/10 희석액(물김 1: Sterile Phosphate Buffer 9) 1 mL 및 1/100 희석액 1 mL을 각각 2장의 Petri dish에 접종하고 미리 멸균하여 44-46°C로 유지시킨 Plate Count Agar (PCA) (Difco, USA) 배지를 Petri dish에 15-20 mL씩 분주하여 굳힌 후, 35±0.5°C에서 24-48시간 배양하였다. 집락 계수는 30-300개의 집락이 형성되어있는 평판만을 선별하여 집락수를 계수한 뒤 평균값을 내어 결과 값을 산출하였으며, 최종결과는 1 mL당 또는 1 g당 집락형성단위(Colony Forming Unit, CFU)로 나타내었다.

#### 대장균군, 분변계대장균 및 *E. coli*

해수 10 mL 및 물김 희석액(물김 1: Sterile Phosphate Buffer 9) 10 mL을 2배 농도의 Lauryl tryptose broth (Difco, USA)가 함유된 5개 시험관에 각각 접종하고 1.0 및 0.1 mL을 정상 농도 배지가 함유된 5개 시험관에 각각 접종하여 35±0.5°C에서 24-48시간 배양하였다. 이후 가스 생성 및 탁도가 확인된 시험관은 Brilliant Green Bile (2%) broth (Difco, USA) 및 EC broth (Difco, USA)에 일회용 멸균된 Loop (Kartell, Italy)를 사용하여 재접종 하였다. 이후 Brilliant Green Bile (2%) broth 및 EC broth는 각각 35±0.5°C에서 24-48시간 및 44.5±0.2°C에서 24시간 배양한 후 가스 생성 및 탁도가 확인된 시험관을 대장균군 및 분변계대장균의 양성으로 판정하였다.

물김 시료의 *E. coli* 분석은 EC broth에서 양성반응을 보인 시험관들을 추가로 EMB agar (Merk, Germany) 배지에 접종하여 35°C에서 24시간 배양하고, 전형적인 집락이 보이면 PCA 사면배지에 배양한 후, VITEK system (bioMerieux, France)을 사용하여 양성 판정을 하였다.

대장균군, 분변계대장균 및 *E. coli* 분석결과는 100 mL당 또는 100 g당 최확수(Most Probable Number, MPN)로 나타내었다.

#### 병원성 세균 분석

물김 시료의 병원성 세균(살모넬라, 이질균, 황색포도상 구

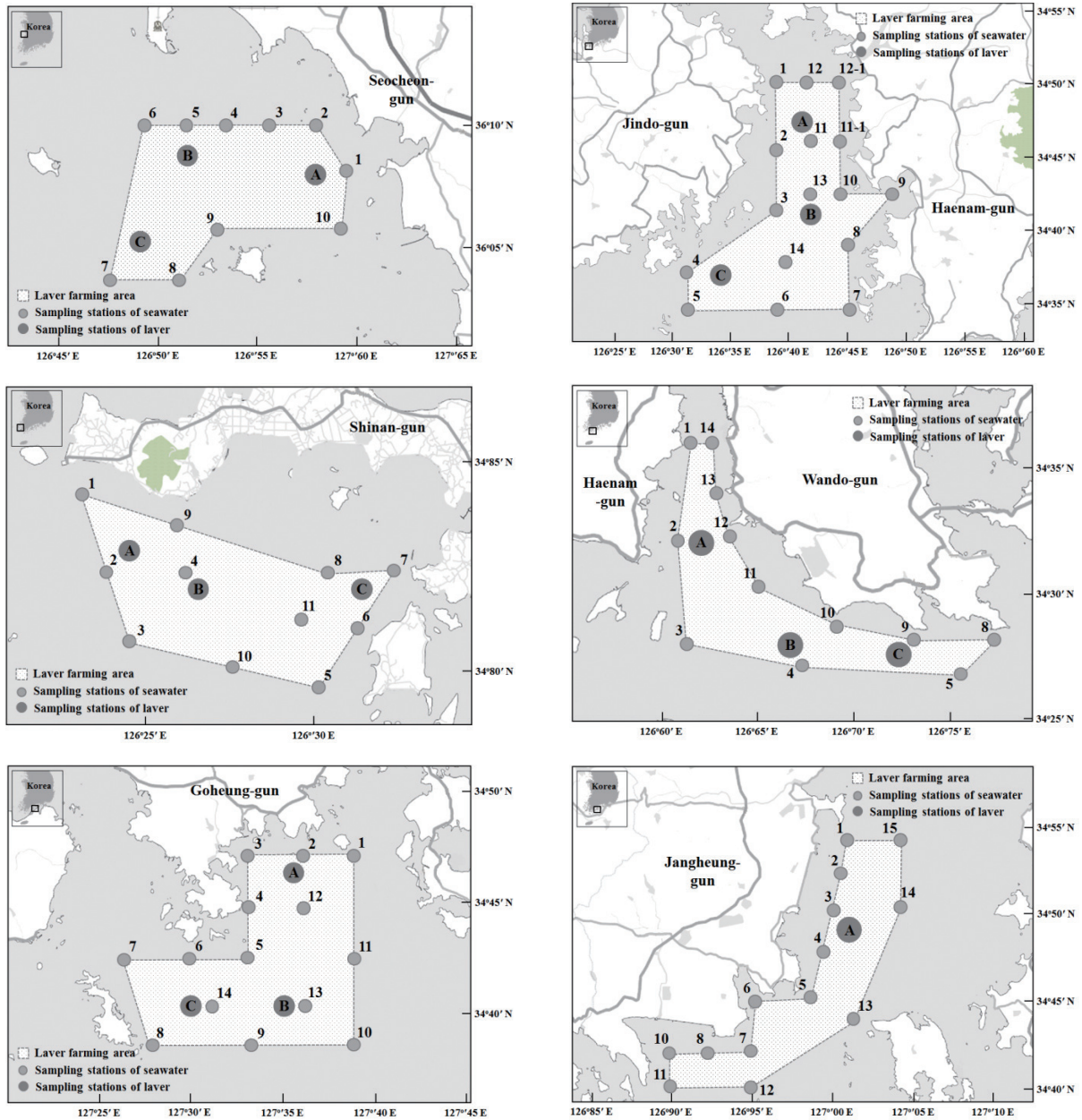


Fig 1. The sampling stations for seawater and laver *Pyropia* sp. in the major laver growing areas [Seocheon, Shinan, Wando, Jindo (Haenam) and Goheung (Jangheung)].

균 및 장염 비브리오)의 분리 및 동정은 Bacteriological Analytical Manual (FDA, 1998) 및 식품의 기준 및 규격(식품공전) (KFDA, 2016)에 준하여 정성시험을 수행하였으며, 추가로 황색포도상 구균 및 장염 비브리오의 경우 MPN법을 활용한 정량시험을 함께 수행하였다(FDA, 1998). 병원성 세균별 각 확인시험을 통해 분리된 세균은 VITEK system을 사용하여 최종 동정하였다. 병원성 세균 분석은 조사기간 중 1회(2월)만 수행하였다.

### 중금속 분석

물김의 중금속 분석을 위한 시료는 동결건조기(Freeze dryer, EYELA, FDU-2110, Dokyō, Japan)를 이용하여 3일간 동결건조를 한 후, 분쇄된 시료를 사용하였으며, 중금속 분석의 정확성 및 재현성 확인을 인증표준물질(CRM; Certified Reference Materials) 7405-a (Hijiki; AIST, Tsukuba, Japan)와 DORM-4 (Fish protein; NRC-CNRC, Ottawa, Ontario, Canada) 및

1566b (Oyster tissue; National Institute of Standard Technology, Gaithersburg, Maryland, USA)을 사용하였으며, 회수율은 신뢰성 있는 수준범위 내로 모두 충족하였다(AOAC international, 2002). 중금속 분석에 사용된 모든 초자는 10% (v/v) 질산(Nitric acid, Merck, Germany)을 처리하여 외부 중금속 오염을 방지하였으며 분석용 물은 18 M $\Omega$ cm 수준의 초순수를 사용하였다.

#### 납(Pb), 카드뮴(Cd), 총비소(Total-As) 분석

동결건조된 물김 시료 0.5 g과 65% 질산 5 mL를 10 mL 유리제 테스트튜브(Pyrex, USA)에 넣고, 마이크로웨이브 시료분해장치에서 37분간 분해시켰다. 기기조건은 초기 12분간 120°C에서 120 bar로 12분, 이후에 230°C, 150 bar로 15분, 마지막으로 230°C, 150 bar로 10분간 단계적으로 설정하였다. 분해된 시료는 2% (v/v) 질산으로 50 mL로 정용하였으며, 정용된 시료는 0.45  $\mu$ m 필터를 이용하여 불순물을 제거한 후, 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin Elmer, Waltham, USA)로 각 시료 당 3회 반복 분석하였다. 정량 곡선에 사용된 표준용액은 1,000 mg/kg의 표준용액(Merck, Darmstadt, Germany)을 희석하여 사용하였다.

#### 총수은(Total-Hg) 분석

동결건조된 물김 시료 약 0.1 g을 가열기화 골드 아말감법(Combustion gold amalgamation method)을 이용하여 자동수은분석기(Automatic Mercury analyzer, DMA-80, Milestone, S&T, Italy)로 각 시료 당 3회 반복 분석하였다. CRM 7405-a는 총수은 분석의 정확성 및 재현성 확인을 위해 사용하였다. 총수은 분석을 위한 기기조건은 건조를 650°C에서 90초, 분해는 650°C에서 180초, 그리고 아말감화(Amalgamation)는 850°C에서 12초로 설정하였다. 기기분석 결과는 Easy-DOC3 프로그램(Easy-DOC3 for DMA, Ver. 3.30, Milestone, USA)을 이용하여 산출하였다.

#### 통계처리

물김 시료의 중금속 분석결과는 각 해역별 중금속 농도의 평균차이에 대한 통계적 유의성을  $P < 0.05$  수준에서 다중범위검정(Duncan's multiple test)에 의해 검정을 하였으며, 통계처리는 SAS Version 9.2/Enterprise Guide 4.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 프로그램을 이용하였다.

#### 해수의 수질 및 물김의 안전성 평가

김 생산해역의 해수 위생상태는 정착성 수산동식물 생산해역의 등급설정 기준(MOF, 2013)에 명시된 상위등급에 해당하는 청정해역을 기준으로, 해수 내 분변계대장균의 수가 43 MPN/100 mL을 초과하는 시료 수가 10%미만인지 평가하였다. 그리고 현재 우리나라에는 물김에 대한 직접적인 미생물 관리기준은 없으나, 식품의약품안전처 식품공전상 식품의 기준 및 규격(KFDA, 2016)에 따르면 즉석섭취·편의식품류 및 냉동 수산물에 대한 세균수(일반세균수) 기준을 100,000 CFU/g 이하로 규정하고 있고, 국외에서는 중국의 경우 해조류 및 해조류가공품에 대해서 대장균군 30 MPN/100 g 이하, 일반세균수 30,000 CFU/g 이하 및 병원성 세균(살모넬라균, 장염비브리오균, 황색포도상구균, 이질균 등) 불검출로 규정하고 있다. 또한 유럽연합(EU)에서는 Regulation (EC) No 854에 근거하여 패류의 *E. coli* 농도에 따라 해역을 3개 등급(Class A, B, C)로 분류하고 있으며, 이중 A 등급은 패류의 *E. coli* 농도가 230 MPN/100 g을 초과하지 않을 경우에 해당한다(European Commission, 2004). 따라서 김 생산해역에서 채취된 물김의 미생물학적 안전성 평가는 EU의 해역분류 기준 및 우리나라와 중국의 식품기준에 준하여 수행하였다.

물김의 중금속 함량에 대한 안전성 평가는 해조류에 대한 여러 국가별 중금속 기준치에 준하여 수행하였으며, 현재 카드뮴은 우리나라 0.3 mg/kg, 납은 중국 1.0 mg/kg, 총비소는 러시아 5.0 mg/kg, 총수은은 프랑스 0.1 mg/kg으로 각각 기준치가 설정되어 관리 되고 있다.

Table 1. Bacteriological quality of the seawater harvested from the major laver growing areas

| Sea area            | MPN/100 mL     |                | CFU/mL               | No. of sampling stations | No. of samples |
|---------------------|----------------|----------------|----------------------|--------------------------|----------------|
|                     | Coliform group | Fecal coliform | Plate count, at 35°C |                          |                |
| Seocheon            | <1.8-240       | <1.8-79        | <30-540              | 10(1) <sup>1</sup>       | 40             |
| Shinan              | <1.8-7.8       | <1.8-4.5       | <30-30               | 11(0)                    | 44             |
| Jindo (Haenam)      | <1.8-17        | <1.8-4.5       | <30-36               | 16(0)                    | 64             |
| Wando               | <1.8-11        | <1.8-4.5       | <30-<30              | 12(0)                    | 48             |
| Goheung (Jangheung) | <1.8-11        | <1.8-2.0       | <30-<30              | 14(0)                    | 56             |
| Total               | <1.8-240       | <1.8-79        | <30-540              | 63(1)                    | 252            |

<sup>1</sup>The number in brackets is that the percentage of samples which exceed fecal coliform concentration, 43 MPN/100 mL for a five-tube test exceeds 10% of total samples at each sampling station according to Korea Criteria for the clean area (MOF, 2013). <sup>2</sup>The station No. 10 of seawater sampling stations in laver growing area, Seocheon was exceeded by the standard of Korea Criteria for the clean area.

**결과 및 고찰**

**미생물학적 위생성상 확인 및 안전성 평가**

우리나라는 해수의 위생지표세균 조사결과를 바탕으로 해양수산부의 정착성 수산동식물 생산해역 등급설정 기준(MOF, 2013)에 따라 해역을 4단계(청정해역, 준청정해역, 관리해역 및 금지해역)로 등급화하여 분류하고 있다. 이중 상위등급에 해당하는 청정해역의 경우, 해수 내 분변계대장균의 중앙값 또는 기하학적 평균치가 14 MPN/100 mL을 초과하지 않아야 하며, 43 MPN/100 mL을 초과하는 시료 수가 10%미만으로 조사되어야 한다. 하지만 본 연구는 각 해수지점별 단 4회만 분석을 진행하여 중앙값 또는 기하학적 평균치를 적용하기에는 부적합한 부분이 있어, 각 해수의 분변계대장균수가 43 MPN/100 mL을 초과하는 시료 수가 10%미만인지를 기준으로 김 생산해역의 해수에 대한 미생물학적 안전성을 평가하였다.

김 생산해역 5개소에 대한 해수의 위생지표세균 조사결과, 총 77개 해수 조사지점에서 채취된 총 252개 해수 시료에 대한 대장균군 및 분변계대장균수의 범위는 각각 <1.8-240 및 <1.8-79 MPN/100 mL, 일반세균수의 범위는 <30-540 CFU/mL로 확인되었다(Table 1). 이중 충남 서천 해역에 설정한 10개 해수 조사지점에서 채취된 총 40개 해수 시료에 대한 대장균군 및 분

변계대장균수의 범위는 각각 <1.8-240 및 <1.8-79 MPN/100 mL, 일반세균수의 범위는 <30-540 CFU/mL로 확인되었으며, 10번 조사지점의 경우, 1월 채취 시료에서 분변계대장균의 농도가 79 MPN/100 mL로 우리나라의 청정해역 수질 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 그 원인으로는 10번 조사지점의 인근마을(와석마을 및 죽산마을 150가구 내외)의 생활하수 또는 잠재적 오염원(선박 등)에 기인한 것으로 판단된다(Todd and Campbell, 2002). 반면에, 전남 4개소 해역에 설정한 총 67개(장흥시료 포함) 해수 조사지점에서 채취된 총 212개 해수 시료에 대한 대장균군 및 분변계대장균수의 범위는 각각 <1.8-17 및 <1.8-4.5 MPN/100 mL, 일반세균수의 범위는 <30-36 CFU/mL로 확인되었으며, 이러한 결과는 우리나라의 청정해역 수질 기준에 부합하는 수준으로 양호한 위생상태로 평가되었다.

충남 서천 및 전남 4개소 해역에 설정한 총 16개 물김 조사지점에서 채취된 총 48개 물김 시료에 대한 대장균군, 분변계대장균수 및 *E. coli*의 범위는 각각 <18-490, <18-110 및 <18-20 MPN/100 g, 일반세균수의 범위는 <30-5,700 CFU/g로 확인되었다(Table 2). 각 해역에서 채취된 물김 시료의 경우, EU 및 우리나라 안전성 기준에는 부합하였으나, 중국의 경우 일반세균수 기준은 모든 시료에서 충족한 반면 충남 서천(55.6%, 5/9), 전남 신안(70.0%, 7/10), 진도(해남) (81.8%, 9/11), 완도 (63.6%, 7/11), 고흥(장흥) (28.6%, 2/7)에서 채취한 시료는 대

Table 2. Bacteriological quality of the laver *Pyropia* sp. (raw source) harvested from the major laver growing areas

| Sea area            | MPN/100 g      |                  |      |                         |                   |     | CFU/g                |                      |     | No. of samples |
|---------------------|----------------|------------------|------|-------------------------|-------------------|-----|----------------------|----------------------|-----|----------------|
|                     | Coliform group |                  |      | <i>Escherichia coli</i> |                   |     | Plate count, at 35°C |                      |     |                |
|                     | Range          | >30 <sup>1</sup> |      | Range                   | >230 <sup>2</sup> |     | Range                | >30,000 <sup>1</sup> |     |                |
|                     | No.            | %                |      | No.                     | %                 |     | No.                  | %                    |     |                |
| Seocheon            | <18-490        | 5                | 55.6 | <18-<18                 | 0                 | 0.0 | 70-3,000             | 0                    | 0.0 | 9              |
| Shinan              | <18-490        | 7                | 70.0 | <18-<18                 | 0                 | 0.0 | <30-2,400            | 0                    | 0.0 | 10             |
| Jindo (Haenam)      | <18-230        | 9                | 81.8 | <18-18                  | 0                 | 0.0 | 50-5,700             | 0                    | 0.0 | 11             |
| Wando               | <18-230        | 7                | 63.6 | <18-<18                 | 0                 | 0.0 | <30-1,300            | 0                    | 0.0 | 11             |
| Goheung (Jangheung) | <18-230        | 2                | 28.8 | <18-<18                 | 0                 | 0.0 | 80-1,300             | 0                    | 0.0 | 7              |
| Total               | <18-490        | 30               | 62.5 | <18-18                  | 0                 | 0.0 | <30-5,700            | 0                    | 0.0 | 48             |

<sup>1</sup>China Criteria for the bacteriological safety of seaweeds. <sup>2</sup>EU Criteria for the classification of sea area (European Commission, 2004).

Table 3. Monitoring for pathogenic bacteria in the laver *Pyropia* sp. (raw source) harvested from the major laver growing areas in February, 2017

| Sea area            | Pathogenic bacteria   |                      |                              |                                | No. of samples |
|---------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------|
|                     | <i>Salmonella</i> sp. | <i>Shigella</i> spp. | <i>Staphylococcus aureus</i> | <i>Vibrio parahaemolyticus</i> |                |
| Seocheon            | ND <sup>1</sup>       | ND                   | ND(<30) <sup>2</sup>         | ND(<30) <sup>2</sup>           | 1              |
| Shinan              | ND                    | ND                   | ND(<30)                      | ND(<30)                        | 3              |
| Jindo (Haenam)      | ND                    | ND                   | ND(<30)                      | ND(<30)                        | 3              |
| Wando               | ND                    | ND                   | ND(<30)                      | ND(<30)                        | 3              |
| Goheung (Jangheung) | ND                    | ND                   | ND(<30)                      | ND(<30)                        | 3              |

<sup>1</sup>Not detected. <sup>2</sup>The number in brackets is the result for quantitative analysis (Unit : MPN/100 g).

장균군 기준치(30 MPN/100 g 이하)를 초과한 것으로 평가되었다. 이러한 결과는 김 생산해역 주변의 인근마을의 생활하수와 하천 등과 같은 육상오염원 또는 잠재적 해상오염원(선박 등)에 기인한 것으로 판단되었으며(Glasoe et al., 2004), 또한 김 생산해역의 해수에 대한 수질 평가는 충남 서천 해역을 제외하고는 모두 우리나라 청정해역 기준을 충족하였지만, 패류처럼 여과섭식 기능을 갖고 있지 않은 물김 시료에서 일부 대장균군 기준치가 초과한 이유는 김의 미세한 공간 사이로 위생지표 세균들이 일부 축적되었거나, 김 표면에 이들 균들이 biofilm을 형성하여 대장균수가 높아진 것으로 판단되었다(Singh and Reddy, 2014).

병원성 세균 분석 결과, 김 생산해역 5개소에서 채취된 모든 물김 시료에서 살모넬라, 이질균, 황색포도상구균 및 장염 비브리오를 검출되지 않아, 중국 안전성 기준에 부합하는 것으로 판

단되었다(Table 3). 살모넬라, 이질균 및 황색포도상구균의 경우 해수 유래 세균이 아닌 비위생적 관리 및 취급으로 인해 발생할 수 있는 균이므로 해역에서 채취한 물김에서는 검출되지 않은 것으로 사료되며, 다만 장염 비브리오는 해수 유래 세균으로 물김 시료로부터 검출될 수 있으나, 물김 생산시기가 수온이 낮은(15℃ 미만) 11월 말부터 3월까지 진행되기에 장염 비브리오도 검출되지 않은 것으로 판단되었다.

따라서 김 생산해역 및 물김의 위생안전성 확보를 위해서는 김 양식장 주변 육상오염원(마을 생활하수, 하천, 가정집정화조 등)에 대한 철저한 관리와 일부 물김으로부터 대장균군의 농도가 높을 것을 대비하여, 가공 전에 2-3차례 미생물 오염도가 검증된 해수로 세척하는 단계가 필요할 것으로 판단되었다. 또한 중국과 같은 수출대상국과의 협상을 위해서 우리나라의 해조류 및 김제품의 미생물기준 설정과 이를 체계적으로 유지 및

Table 4. The concentrations of four heavy metals in the laver *Pyropia* sp. (raw source) harvested from the major laver growing areas

| Sea area            | Sampling station | Heavy metals (mg/kg, wet wt) |                           |                           |                           | No. of samples |
|---------------------|------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
|                     |                  | Pb                           | Cd                        | Total-As                  | Total-Hg                  |                |
| Seocheon            | A                | 0.013-0.210                  | 0.081-0.137               | 1.469-2.331               | 0.004-0.008               | 4              |
|                     | B                | 0.009-0.139                  | 0.089-0.120               | 1.197-1.616               | 0.003-0.011               | 3              |
|                     | C                | 0.010-0.024                  | 0.095-0.103               | 0.908-1.698               | 0.004-0.007               | 2              |
|                     | Total            | 0.050±0.073ab <sup>1</sup>   | 0.107±0.018c              | 1.529±0.385a              | 0.006±0.003ab             | 9              |
| Shinan              | A                | 0.010                        | 0.134                     | 1.316                     | 0.006                     | 1              |
|                     | B                | 0.039-0.632                  | 0.024-0.062               | 1.395-2.892               | 0.004-0.013               | 3              |
|                     | C                | 0.018-0.126                  | 0.041-0.071               | 1.470-1.926               | 0.004-0.009               | 4              |
|                     | Total            | 0.125±0.208b                 | 0.061±0.033a              | 1.796±0.496a              | 0.007±0.003b              | 8              |
| Jindo (Haenam)      | A                | 0.015-0.025                  | 0.027-0.101               | 1.099-2.216               | 0.005-0.011               | 3              |
|                     | B                | 0.008-0.019                  | 0.054-0.096               | 0.910-2.087               | 0.005-0.006               | 3              |
|                     | C                | 0.008-0.061                  | 0.042-0.086               | 0.920-1.809               | 0.004-0.005               | 4              |
|                     | Total            | 0.019±0.016a                 | 0.068±0.024ab             | 1.480±0.464a              | 0.006±0.002ab             | 10             |
| Wando               | A                | 0.012-0.022                  | 0.110-0.137               | 1.081-1.578               | 0.003-0.006               | 3              |
|                     | B                | 0.013-0.023                  | 0.058-0.110               | 1.060-2.023               | 0.004-0.005               | 4              |
|                     | C                | 0.009-0.025                  | 0.031-0.094               | 1.279-2.065               | 0.004-0.006               | 3              |
|                     | Total            | 0.016±0.006a                 | 0.092±0.031bc             | 1.462 ± 0.353a            | 0.005±0.001a              | 10             |
| Goheung (Jangheung) | A                | 0.036-0.043                  | 0.029-0.114               | 1.027-1.882               | 0.003-0.006               | 3 <sup>2</sup> |
|                     | B                | 0.019-0.085                  | 0.097-0.129               | 1.334-1.874               | 0.003-0.004               | 2              |
|                     | C                | 0.028-0.058                  | 0.053-0.111               | 1.518-1.753               | 0.005-0.007               | 2              |
|                     | Total            | 0.044±0.022ab                | 0.092±0.037bc             | 1.514±0.337a              | 0.004±0.002a              | 7              |
| Total (Range)       |                  | 0.048±0.099 (0.008-0.632)    | 0.084±0.032 (0.024-0.137) | 1.549±0.411 (0.908-2.892) | 0.005±0.002 (0.003-0.013) | 44             |

<sup>1</sup>The same column with different small letters indicate significant difference ( $P<0.05$ ). <sup>2</sup> The one of three laver samples was harvested from the laver growing area in Jangheung.

관리하기 위한 식품위생·안전성관련 정책도 함께 요구될 것으로 사료된다.

### 중금속 함량 분석 및 안전성 평가

김 생산해역에서의 물김의 중금속 4종(Cd, Pb, Hg 및 As)의 함량 분석 및 안전성 평가를 위하여 우리나라 주요 김 생산해역 5개소[충남 서천, 전남 신안, 완도, 진도(해남), 고흥(장흥)]로부터 연4회 조사수행기간 동안 16개 조사지점에서 45개 물김 시료를 채취하였으며, 각 해역에서 채취된 물김 시료의 중금속 함량을 분석한 결과, 납(Pb) 0.008-0.632 (0.048±0.099) mg/kg, 카드뮴(Cd) 0.024-0.137 (0.084±0.032) mg/kg, 총비소(Total-As) 0.908-2.892 (1.549±0.411) mg/kg 및 총수은(Total-Hg) 0.003-0.013 (0.005±0.002) mg/kg으로 나타났다(Table 4).

김 생산해역별 물김의 평균 중금속 함량을 비교해보았을 때, 납의 경우, 전남 진도(해남) 해역에서 채취된 물김이 0.019±0.016 mg/kg으로 가장 낮았고, 전남 신안 해역에서 채취된 물김이 0.125±0.208 mg/kg으로 가장 높았으며, 카드뮴의 경우, 전남 신안 해역에서 채취된 물김이 0.061±0.033 mg/kg으로 가장 낮았고, 충남 서천 해역에서 채취된 물김이 0.107±0.018 mg/kg으로 가장 높았다. 총수은의 경우, 5개 해역에서 유사한 분석값을 보였으나, 이중 전남 고흥(장흥) 해역에서 채취된 물김이 0.004±0.002 mg/kg으로 가장 낮았고, 전남 신안 해역에서 생산된 김이 0.007±0.003 mg/kg으로 가장 높았다. 이러한 결과는 해역별 중금속 평균값을 통한 통계적 유의성( $P<0.05$ )에 차이가 있음을 확인하였다. 하지만 총비소의 경우, 전남 완도 해역에서 채취된 김이 1.462±0.353 mg/kg으로 가장 낮았고, 전남 신안 해역에서 채취된 물김이 1.796±0.496 mg/kg으로 가장 높았지만, 해역별 통계적 유의성( $P<0.05$ ) 차이를 보이지 않았다. 김 생산해역별로 채취된 물김의 중금속 함량의 차이는 크지 않았지만, 중금속 4종의 평균값을 비교해보았을 때 진도(해남) 및 완도 해역에서 채취된 물김의 중금속 함량이 상대적으로 낮았고, 서천 및 신안 해역에서 채취된 물김의 중금속 함량이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 김 양식장 주변에 중금속 오염을 일으킬 수 있는 시설 및 공장 현황, 물김 채취 당시의 해수 및 저질의 상태, 강우로 인한 해상으로의 오염원 유입 또는 김 양식방법(지주식 및 부유식) 등 다양한 환경적 요인들에 의해서 영향을 받았을 것으로 판단되었으며(Ra et al., 2012; El-Said, 2013; Delbecque and Verdoodt, 2016), 특히 중금속 농도가 비교적 높게 분석된 서천 및 신안 인근에는 다른 지역과는 달리 국가산업단지 형성으로 인한 대규모 공단들이 많이 위치해 있으며, 또한 대규모 하천(금강 및 영산강)이 존재하기 때문에 해조류 내 중금속 함량에 영향을 줄 수 있는 환경적 요인들이 다른 해역들보다 비교적 많았을 것으로 사료된다.

위 결과를 토대로, 우리나라 해조류 김에 대한 카드뮴 기준치 0.3 mg/kg과 어패류에 대한 총수은 기준치 0.5 mg/kg를 갖고

비교 분석해보았을 때, 모든 물김 시료에서 기준치에 부합하는 결과를 보였으며, 또한 기타 해조류 수출국인 중국의 해조류에 대한 납 기준치 1.0 mg/kg과 러시아의 해조류에 대한 총비소 기준치 5.0 mg/kg 및 프랑스의 해조류에 대한 납 기준치 5.0 mg/kg, 카드뮴 기준치 0.5 mg/kg 및 총수은 기준치 0.1 mg/kg에도 모두 충족하는 것으로 확인되었다. 하지만 연4회라는 한정적인 조사결과를 바탕으로 김의 중금속 함량에 대한 식품안전성을 판단하기엔 여러모로 한계점이 있기 때문에 우리나라 주요 김 생산해역에서 채취된 물김에 대한 중금속 모니터링 분석이 주기적으로 수행되어 김의 식품안전성을 상시 확보해야 할 것으로 사료된다. 그리고 Yang et al. (2016) 연구에 따르면 가공된 김이 가공 전 김보다 중금속 함량이 비교적 낮다는 결과를 보였으나 명확한 근거를 제시하지 못하였으며, 오히려 물김이 마른 김으로 가공되는 과정 중에 사용되는 세척수, 장비, 기타 가공처리 등으로 인한 추가적인 중금속 오염이 발생할 수 있는 가능성이 높기 때문에 물김 생산단계 뿐만 아니라 가공처리단계에서 발생할 수 있는 중금속 오염을 최소화하여 국내 또는 수출국에서 설정해 놓은 중금속 기준치에 항상 부합할 수 있는 세부적인 방안들을 마련해야 할 것으로 생각된다.

## 사 사

이 논문은 2017년도 국립수산물과학원 수산과학연구소(R2017057)의 지원으로 수행된 연구이며 연구비 지원에 감사드립니다.

## References

- AOAC International. 2002. AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. Gaithersburg, MD, U.S.A.
- APHA (American Public Health Association). 1970. Recommended procedures for the examination of seawater and shellfish. 4th Ed. American Public Health Association, Washington D.C., U.S.A, 1-47.
- Bae JH, Jung H and Kim MJ. 2015. Economic feasibility and impact analysis on energy transformation project of macro-algae biomass. *New and Renewable Energy* 6, 29-38. <https://doi.org/10.7849/ksnr.2015.06.11.2.29>.
- Cardozo KHM, Guaratini T, Barros MP, Falcao VR, Tonon, AP, Lopes NP, Campos S, Torres MA, Souza AO, Colepicolo P and Pinto E. 2007. Metabolites from algae with economical impact. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 146, 60-78. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2006.05.007>.
- Choi M, Yoo DI and Shin Y. 2014. Preparation of lip balm utilizing functionalities of colorants extracted from marine algae. *Text Color and Finish* 26, 124-130. <https://doi.org/10.5764/tcf.2014.26.2.124>.
- Delbecque N and Verdoodt A. 2016. Spatial patterns of heavy

- metal contamination by urbanization. *J Environ Qual* 45, 9-17. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.11.0508>.
- European Commission. 2004. Regulation (EC) No 854/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 laying down specific rules for the organization of official control on products of animal origin intended for human consumption. *Offic J Europ Commun* 47, L139, 206-321.
- FAO (Food and Agriculture Organization). 2015. Global Statistical Collections: Fisheries and Aquaculture Information and Statistics Branch. Retrieved from <http://www.fao.org/fishery/statistics/en> on Feb 25, 2017.
- FDA (Food and Drug Administration). 1998. Bacteriological Analytical Manual (BAM), 8th edition, Revision A, Food and Drug Administration/Association of Official Analytical Chemists. US Food and Drug Administration, New Hampshire, MD, U.S.A. Retrieved from <https://www.fda.gov/food/foodscienceresearch/laboratorymethods> on Feb 5, 2016.
- Glasoe S and Christy A. 2004. Literature Review and Analysis: Coastal urbanization and microbial contamination of shellfish growing areas. Puget Sound Action Team, Olympia, WA, U.S.A., 1-28
- Jimenez-Escrig A and Sanchez-Muniz FJ. 2000. Dietary fiber from edible seaweeds: chemical structure, physicochemical properties and effects on cholesterol metabolism. *Nutr Res* 20, 585-598. [https://doi.org/10.1016/s0271-5317\(00\)00149-4](https://doi.org/10.1016/s0271-5317(00)00149-4).
- KFDA (Korea Food and Drug Administration). 2016. Korea Food Code, Chapter 9, Microbial Testing Method for *E.coli* and Pathogenic Bacteria (*Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Staphylococcus aureus* and *Vibrio parahaemolyticus*). Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea. Retrieved from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode> on Feb 3, 2016.
- Kim JH, Kang HM, Lee SH, Lee JY and Park LY. 2015. Antioxidant and  $\alpha$ -glucosidase inhibition activity of seaweed extracts. *Korean J Food Preserv* 26, 290-296. <https://doi.org/10.11002/kjfp.2015.22.2.290>.
- Kim KW, Hwang JH, Oh MJ, Kim MY, Choi MR and Park WM. 2014. Studies on the major nutritional components of commercial dried lavers (*Porphyra yezoensis*) cultivated in Korea. *Korean J Food Preserv* 21, 702-709. <https://doi.org/10.11002/kjfp.2014.21.5.702>.
- Kim KY and Yoon SY. 2013. A study on microbiological risk assessment for the HACCP system construction of seasoned laver. *J Environ Health Sci* 39, 268-278. <https://doi.org/10.5668/jehs.2013.39.3.268>.
- Kim SY, Park CJ, Nam WS, Kim JM, Lee JH, Noh JK, Kim HC, Park JW and Hwang IJ. 2013. Comparison of formulated feed and two seaweed-based diets on growth of Pacific abalone (*Haliotis discus hannai*). *Korean J Malacol* 29, 233-238. <https://doi.org/10.9710/kjm.2013.29.3.233>.
- Kim YJ, Oh HS, Kim MJ, Kim JH, Goh JB, Choi IY and Park MK. 2016. Identification of electron beam-resistant bacteria in the microbial reduction of dried laver (*Porphyra tenera*) subjected to electron beam treatment. *J Korean Soc Food Preserv*, 23, 139-143. <https://doi.org/10.11002/kjfp.2016.23.1.139>
- KMI (Korea Maritime Institute). 2015. Monthly report (December issue) on statistical data for seaweeds including laver and sea mustard. Retrieved from <http://www.foc.re.kr> on Dec 29, 2015.
- Lee M and Lee Y. 2014. Effects of seaweeds consumption on obesity and food intake. *J Korea Cont Assoc* 14, 478-485. <http://dx.doi.org/10.5392/JKCA.2014.14.12.478>.
- Mallin MA, Williams KE, Esham EC and Lowe RP. 2000. Effect of human development on bacteriological water quality in coastal watersheds. *Ecol Appl* 10, 1047-1056. <https://doi.org/10.2307/2641016>.
- MOF (Ministry of Oceans and Fisheries). 2013. Classification Standard of sedentary Fisheries growing area. The Notification of Ministry of Oceans and Fisheries, No. 2013-154.
- MOF (Ministry of Oceans and Fisheries). 2016. Import/Export Trade Statistics in Fisheries Information Service. Retrieved from <http://www.fips.go.kr> on Feb 5, 2017.
- Ock YS. 2010. Some schemes for the sustainable development of Korean laver industry. *J Fish Bus Adm* 41, 25-44.
- Ok HY, Kim MS, Park SG and Kim SJ. 2007. Contents of lead, mercury, and cadmium in seaweeds collected in coastal area of Korea. *Anal Sci Technol* 20, 227-236.
- Qiao Y, Yang Y, Gu J and Zhao J. 2013. Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urbanization, a case study of Shantou Bay, China. *Mar Pollut Bull*, 68, 140-146. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.003>.
- Ra CH, Sunwoo IY and Kim SK. 2016. Bioethanol production from macroalgal biomass. *J Life Sci* 26, 976-982. <http://dx.doi.org/10.5352/JLS.2016.26.8.976>.
- Ra K, Kim ES, Kim KT, Kim JK and Lee JM. 2012. Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments along the coast of Korea. *J Coast Res* 65, 105-110. <https://doi.org/10.2112/si65-019.1>.
- Singh RP and Reddy CR. 2014. Seaweed-microbial interactions: key functions of seaweed associated bacteria. *FEMS Microbiol Ecol* 88, 213-230. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12297>.
- Son KT, Kwon JY, Jo MR, Choi WS, Kang SR, Ha NY, Shin JW, Park K and Kim JH. 2012. Heavy metals (Hg, Pb, Cd) content and risk assessment of commercial dried laver *Porphyra* sp. *Korean J Fish Aquat Sci* 45, 454-459. <https://doi.org/10.5657/kfas.2012.0454>.
- Todd KE and Campbell AR. 2002. Growing area 1508 sanitary survey report. Marlborough Public Health Unit, Marlborough, New Zealand, 58.



- Walters SP, Thebo AL and Boehm AB. 2011. Impact of urbanization and agriculture on the occurrence of bacterial pathogens and *stx* genes in coastal waterbodies of central California. *Water Res* 45, 1752-1762. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.032>.
- Yang, WH, Lee HJ, Lee SY, Kim SG and Kim GB. 2016. Heavy metal contents and food safety assessment of processed seaweeds and cultured lavers. *J Korean Soc Mar Environ Energy* 19, 203-210. <https://doi.org/10.7846/jkosmee.2016.19.3.203>.