

군산 공업단지 인근 논 토양 및 수도체 중 중금속 함량

이진하* · 한강원¹ · 조재영¹

대구지방 식품의약품청, ¹전북대학교 농화학과

초록 : 전라북도 군산시 연안에 위치한 공업단지의 여러 제조업체에서 배출되는 매연, 분진의 영향으로 토양오염이 우려되는 지점을 선정하여 논 토양과 현미 중 중금속함량 및 오염원들과 현미 중 중금속함량간의 상관관계를 조사하였다. 공업단지 인근 지역 논 토양 중 전중금속 평균함량은 Pb 34.33, Cd 0.50, Cu 35.49, Zn 71.67 mg/kg이었으며 제조업체별, 거리별 논 토양 중금속의 분포상태를 조사한 결과 제조업체별, 거리별로 중금속함량이 일정한 경향을 보이지 않았다. 현미 중 중금속 함량은 Pb 1.74, Cd 0.07, Cu 3.54, Zn 16.53 mg/kg이었다. 군산 공업단지 인근 논 토양중 0.1N-HCl 가용성 중금속함량과 현미 중 중금속함량과의 상관관계를 보면 Pb가 1% 유의수준에서 정의 상관($r=0.6853^{**}$), Zn이 5% 유의수준에서 정의 상관($r=0.5420^*$)을 보였으며, 토양 중 전 중금속함량과 수도체 현미 중 중금속함량과의 상관관계를 보면 Pb만이 1% 유의수준에서 정의 상관($r=0.7131^{**}$)을 보였다. 군산 공업단지 인근 논토양과 현미 중 중금속 함량은 공업단지에서 배출되는 매연이나 분진 중에 함유되어 있는 중금속 오염물질의 영향을 받아 부분적으로 오염이 진행되고 있으나 아직 오염을 우려할 수준에까지 이르지 않는다고.(1997년 4월 9일 접수, 1997년 7월 3일 수리)

서 론

산업의 발달과 공업지역의 확대 및 이에 수반되는 도시 가속화 현상은 이들 인근 지역에 대기, 하천, 해양의 수질, 그리고 토양에 환경오염물질의 축적을 야기시킬 우려가 있다. 실제로 우리 나라의 경우 1980년대 후반부터 지역의 균형적 발전을 가져오기 위한 정책 등으로 전국적인 공업단지의 권역화가 이루어지기 시작하여 공업단지 등에 의한 환경오염 문제에서 벗어날 수 있었던 지역들까지도 상당수 이 문제에 관심을 가지게 되었다.

공업단지 주변의 경작지토양은 매연 및 분진에 포함된 일부 중금속물질에 의해 토양오염이 가속화 될 가능성이 높고 이곳에서 재배되는 작물 중에도 이들이 흡수될 수 있는데, 흡수된 중금속류는 세포내 원형질 단백질과 결합하면서 세포를 파괴시키기도 하고 효소의 기능 및 호흡작용과 관련된 여러 가지 생리작용을 저해한다고 알려져 있다.^{1,2)}

小林 등³⁾은 아연제련소 인근 토양을 분석한 결과 표토에는 Cd 41, Pb 950, Zn 2100 mg/kg이었으며, 심토에서는 Cd 5, Pb 100, Zn 400 mg/kg이 함유되어 있다고 보고하였으며, 김 등⁴⁾은 군산 공업단지 인근 장항제련소를 대상으로 토양오염 실태를 조사한 결과 매연 및 분진에 의해 일부 토양오염이 진행되고 있다고 보고하였다.

유 등⁵⁾이 조사한 현미 중 중금속의 천연함유량은 비오염지를 대상으로 하였을 때 현미 중에 As 0.09, Cd 0.06, Cu 2.31, Pb 0.44, Zn 16.56 mg/kg 이었다. 김 등⁶⁾이 조사한 곡류중 중금속 평균함량은 Hg 0.009, Pb 0.16, As 0.09, Cu 1.54, Cd 0.024, Mn 7.31, Zn 8.05 mg/kg이었다.

우리 나라 환경보전법⁹⁾에 농작물의 재배를 제한할 수 있는 오염기준으로 토양중 구리 125 mg/kg와 현미 중 카드뮴 1 mg/kg 이상이 설정되어 있으나 우리 나라 사람의 1일 평균 농산물 섭취량의 45%를 점유하는¹⁰⁾ 쌀의 오염여부를 판단하기 위해서는 오염지 토양의 관리와 함께 농산물중의 중금속함량에 대한 지속적인 모니터링이 실시되어야 한다.

본 연구는 전라북도 군산시 연안에 위치한 공업단지의 여러 제조업체에서 배출되는 매연, 분진의 영향으로 토양오염이 우려되는 지점을 선정하여 논 토양과 현미 중 중금속함량 및 오염원들과 현미 중 중금속함량간 상관관계에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

논 토양 시료는 전라북도 군산시 연안에 인접한 공업단지를 제조업체별, 입주순서별로 5 지역(A, B, C, D, E)으로 분할한 다음 공업단지 인근 논 토양을 500 m 간격으로 19지점(시료번호: 1-19), 공업단지로부터 3.5 km 떨어진 전라북도 옥구군 옥서면 옥봉평야 1지점(시료번호: 20), 군산시 미성동 1지점(시료번호: 21), 군산시 내흥동 1지점(시료번호: 22), 군산시 미장동 2지점(시료번호: 23-24), 공업단지의 영향을 받지 않을 것으로 생각되는 전라북도 순창군 인계면 쌍암리 1지점(시료번호: 25)을 1994년 10월에 표토(5~15 cm)를 채취하였다(Fig. 1). 각 토양시료는 한 지점에서 5반복으로 토양을 채취한 다음 혼합하여 풍건후 2 mm체를 통과시켜 분석 시료로 하였다. 현미시료는 논 토양 채취지점에서 채취하여 90°C에서 8시간 동안 건조한 다

찾는말 : heavy metals, rice plant, paddy soil, Kunsan industrial complex
*연락처

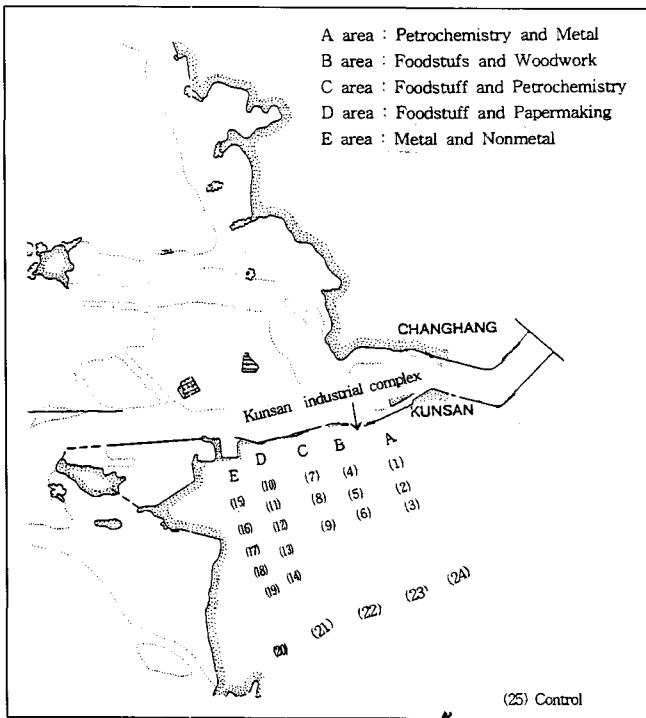


Fig. 1. Sampling sites in Kunsan-Changhang coastal area.

을 왕겨층을 제거하고 분쇄 후 60 mesh체를 통과시켜 분석 시료로 하였다.

논 토양의 이화학적 특성은 농업기술연구소의 토양화학 분석법¹¹⁾에 준하였으며, 토양 입도 분석은 미국 농무성법에 기준하여 5% sodium hexa-metaphosphate 분산에 의한 pi-pette법, pH는 토양과 증류수의 비율을 1 : 5로 희석한 현탁액 중에서 pH-meter(TOA HM-20S)로 측정하였으며, 토양 유기물은 Walkley-Black법, 유효인산은 Bray No. 2법으로 분석하였다.

논 토양중 0.1N HCl 가용성 중금속은 풍건시료 10 g에 0.1N HCl 50 ml/을 가하여 30°C 항온조건하에서 1시간 진탕한 후 여과하여 추출하였으며, 전 중금속은 과염소산법으로 분해, 여과, 농축, 건고시킨후 1N HNO₃로 추출하였다. 현미 중 중금속은 시료 2g에 HNO₃ 30 ml, HClO₄ 10 ml/를 가하여 12시간 방치후 가열판에서 분해액이 거의 백색을 나타낼 때까지 가열 분해시킨 다음 여과, 농축, 건고시킨 후 1N HNO₃로 추출하였다.

중금속은 원자흡광분광광도계(Varian Spectr AA 400, Australia)로 분석하였다.

결과 및 고찰

지역별·거리별 논 토양 중금속함량

매연, 분진에 의한 공업단지 인근 논 토양의 중금속 오염 정도를 파악하기 위하여 채취한 토양의 주요 이화학적 특성은 Table 1과 같다. 토성은 주로 미사질 양토였으며, 유기물 함량 1.82~3.57%, 유효인산 189~454 mg/kg, 양이온 치환용량은 8.74~16.42 cmol/kg의 분포를 보였다.

Table 1. Some physico-chemical properties of surface soils in Kunsan industrial complex area.

Sampling site No.	Texture (U.S.D.A)	pH (1 : 5 H ₂ O)	Organic matter(%)	Available P ₂ O ₅ (mg/kg)	C.E.C (cmol/kg)
1	Silty loam	6.10	2.76	228	12.65
2	Silty loam	5.93	3.41	358	12.37
3	Sandy clay loam	5.74	2.54	258	11.11
4	Silty clay loam	5.87	3.09	290	12.51
5	Silty loam	5.05	3.03	228	13.81
6	Silty loam	5.72	3.18	216	9.94
7	Loam	5.17	3.57	320	16.42
8	Loam	5.15	2.85	274	12.19
9	Loam	5.14	3.06	208	12.39
10	Silty loam	5.64	2.29	374	11.38
11	Silty loam	5.11	3.16	238	11.27
12	Silty loam	5.41	2.83	354	11.14
13	Loam	6.46	2.43	208	10.57
14	Loam	5.26	2.11	328	8.90
15	Sandy loam	5.44	1.82	278	8.74
16	Loam	5.09	2.12	189	10.80
17	Loam	5.08	2.06	312	9.99
18	Silty loam	5.63	2.36	385	13.00
19	Silty loam	5.65	3.14	235	11.84
20	Sandy loam	5.82	2.95	322	9.87
21	Silty loam	5.17	3.46	408	11.60
22	Loam	5.73	2.65	248	11.08
23	Clay loam	5.76	3.30	454	17.11
24	Sandy loam	4.94	2.98	226	13.43
25	Silty clay loam	5.85	2.56	236	10.08

공업단지 인근 지역 토양중 전 중금속함량은 Table 2와 같다. 전 중금속 평균함량은 Pb 34.33, Cd 0.50, Cu 35.49, Zn 71.67 mg/kg을 나타내었는데 서 등¹³⁾이 조사한 우리나라 논 토양의 중금속 자연함유량인 Pb 17.3, Cd 0.14, Cu 15.7, Zn 40.4 mg/kg보다는 높게 나타났으나, 토양오염 우려수준인 Pb 60, Cd 1.5, Cu 40, Zn 100 mg/kg에는 미치지 않았다.

군산 공업단지 인근 논 토양중 중금속의 분포상태를 5개 지역별, 거리별로 보면 조사지역 A로부터 0.5 km 떨어진 조사지점 1에서 Pb의 경우 50.50 mg/kg으로 가장 높은 함량을 보였고, 같은 거리에 있는 B, C, D, E 지역의 조사지점 4, 7, 10, 15는 28.89~33.54 mg/kg 사이의 범위를 나타내었다. B, D지역의 경우 1.0 km 지점에서 0.5 km 지점 보다 높은 함량을 보였는데 이것은 A지역 외곽에 있는 화학 및 금속제조업체에서 배출된 매연 및 분진의 영향을 받았기 때문인 것으로 사료된다. Cd 함량은 A, B 조사지역에서 0.8 mg/kg 수준으로 다른 지역에 비해 약 2배 가량의 높은 함량을 보였으며 거리별 함량차이는 크게 나타나지 않았다. Cu의 경우 A지역에서 가장 높은 함량을 보였으며 E지역에서 가장 낮은 함량을 나타내고 있었다. Zn의 함량은 조사지

Table 2. Contents of total heavy metals in surface soils sampled at various distances from Kunsan industrial complex

Areas	Distances (km)	Contents of total heavy metals (mg/kg)			
		Pb	Cd	Cu	Zn
A ¹⁾	0.5	50.50	0.81	48.83	86.87
	1.0	44.83	0.80	49.00	82.46
	1.5	47.22	0.81	52.26	80.89
	2.0	-	-	-	-
	2.5	-	-	-	-
B ²⁾	0.5	33.54	0.83	46.89	85.09
	1.0	43.28	0.84	48.24	68.78
	1.5	41.53	0.80	40.88	60.00
	2.0	-	-	-	-
	2.5	-	-	-	-
C ³⁾	0.5	32.22	0.35	41.08	75.00
	1.0	30.80	0.36	36.09	73.46
	1.5	28.90	0.26	35.00	56.90
	2.0	-	-	-	-
	2.5	-	-	-	-
D ⁴⁾	0.5	33.02	0.34	38.00	79.43
	1.0	39.00	0.32	32.87	64.33
	1.5	41.84	0.33	25.28	73.00
	2.0	24.41	0.33	36.84	69.87
	2.5	21.81	0.32	26.04	59.98
E ⁵⁾	0.5	28.89	0.48	23.88	66.88
	1.0	30.92	0.44	19.00	70.14
	1.5	25.60	0.32	26.14	69.09
	2.0	29.42	0.36	24.90	64.56
	2.5	24.42	0.40	23.09	75.00

(-): Sample was not taken. ¹⁾Petrochemistry and Metal manufacturing site, ²⁾Foodstuffs and Woodwork manufacturing site, ³⁾Foodstuff and Petrochemistry manufacturing site, ⁴⁾Foodstuff and Papermaking manufacturing site, ⁵⁾Metal and Nonmetal manufacturing site.

역 A와 C에서 타 조사지역 보다 약간 높은 경향이였으나 큰 차이를 보이지는 않았다. 군산공업단지를 중심으로 제조업체별·거리별로 토양중에 존재하는 중금속의 함량을 조사한 결과 일정한 경향을 보이지 않았는데 이것은 군산공업단지의 경우 공업단지를 조성하는 과정에서 각각의 제조업체별로 구분되어 공업단지가 조성된 것이 아니고 여러 가지 중소 제조업체가 혼합되어 조성되었던 점과 공단에서 배출되는 매연, 분진중에 함유된 중금속 오염물질들이 이동과정중에 광범위하게 확산되었기 때문인 것으로 사료된다.

군산 공업단지를 중심으로 대기오염에 의해 토양으로 확산되는 중금속의 이동범위를 조사하기 위하여 공업단지로부터 3.5 km 거리에 있는 조사지점 20, 21, 22, 23, 24지점과 비오염지라 생각되는 전라북도 순창군 인계면 쌍암리 조사지점 25를 대상으로 논 토양 중금속함량을 조사한 결과는 Table 3과 같다. Pb, Cd, Zn 및 Cu의 토양중 함량은 비오염지라고 할 수 있는 조사지점 25에서 각각 21.63, 0.49, 79.53, 15.13 mg/kg을 나타낸 반면 군산공업단지로부터 약 3.5 km의 거리에 있는 지역에서 Pb 11.32~43.94, Cd 0.20~0.94, Zn 39.73~104.00, Cu 18.23~43.38 mg/kg을 나타내어 공업단지에서 배출되는 매연이나 분진에 함유되어 있는 중금속오염물질의 영향을 받아 부분적으로 오염

Table 3. Contents of total heavy metals in surface soils at 3.5 km away from Kunsan

Areas	Sample No.	Contents of total heavy metals (mg/kg)			
		Pb	Cd	Cu	Zn
A	20	24.11	0.25	37.78	59.65
B	21	38.31	0.58	39.34	90.75
C	22	43.94	0.94	43.38	104.00
D	23	14.45	0.58	18.23	39.73
E	24	11.32	0.20	19.56	46.54
F*	25	21.63	0.49	15.13	79.53

*Control(Ssangam-ri, Sunchang-gun, Chonbuk)

Table 4. Contents of total heavy metals in brown rice sampled at various distances from Kunsan industrial complex

Areas	Distances (km)	Contents of total heavy metals (mg/kg)			
		Pb	Cd	Cu	Zn
A	0.5	0.65	0.02	1.38	13.00
	1.0	1.00	0.10	1.56	12.14
	1.5	0.50	0.08	1.74	12.59
	2.0	-	-	-	-
	2.5	-	-	-	-
B	0.5	2.78	0.04	2.26	16.08
	1.0	1.82	0.11	4.93	17.44
	1.5	1.60	0.12	4.20	17.12
	2.0	-	-	-	-
	2.5	-	-	-	-
C	0.5	1.74	0.01	1.84	20.04
	1.0	2.34	0.05	4.34	21.43
	1.5	1.28	0.06	4.12	23.00
	2.0	-	-	-	-
	2.5	-	-	-	-
D	0.5	1.96	0.15	7.93	13.22
	1.0	1.34	0.13	5.27	16.98
	1.5	1.69	0.09	3.49	17.40
	2.0	1.24	0.13	3.22	18.11
	2.5	1.21	0.12	3.54	10.43
E	0.5	2.65	0.04	6.20	18.73
	1.0	1.96	0.01	5.21	19.10
	1.5	2.50	0.01	7.93	18.18
	2.0	2.46	0.02	3.40	14.12
	2.5	2.34	0.05	3.00	15.96

(-): Sample was not taken

이 진행되고 있으나 전술한 바와 비교할 때 아직 오염을 우려할 수준에까지 미치지지는 않았다.

지역별·거리별 수도체 현미 중 중금속 함량

군산 공업단지 인근 지역 수도체 현미 중 중금속 함량을 조사한 결과는 Table 4와 같다. 현미 중 중금속 함량은 Pb 1.74, Cd 0.07, Cu 3.54, Zn 16.53 mg/kg으로 유 등⁷⁾이 조사한 현미 중 중금속 함량 Pb 0.43, Cd 0.06, Cu 2.31, Zn 16.56 mg/kg보다 Pb는 3배, Cu는 1.5배, Cd는 약간 높았고, Zn은 비슷한 함량을 보였다.

군산 공업단지를 중심으로 대기오염에 의해 토양으로 확산되는 중금속이 식물체로의 흡수, 이행되는 양을 조사하기 위하여 공업단지로부터 3.5 km 거리에 있는 조사지점 20,

Table 5. Contents of total heavy metals in brown rice at 3.5 km away from Kunsan industrial complex area

Areas	Sample No.	Contents of total heavy metals (mg/kg)			
		Pb	Cd	Cu	Zn
A	20	1.68	0.04	3.02	16.31
B	21	1.56	0.25	3.50	18.12
C	22	3.10	0.09	4.87	25.31
D	23	1.61	0.01	2.98	13.11
E	24	1.01	0.05	2.43	19.95
F*	25	0.45	0.01	0.61	12.15

*Control(Ssangam-ri, Sunchang-gun, Chonbuk)

21, 22, 23, 24지점과 비오염지라 생각되는 전라북도 순창군 인계면 쌍암리 조사지점 25에서 재배된 수도체 현미 중 중금속 함량을 조사한 결과는 Table 5와 같다.

Pb, Cd, Zn 및 Cu의 현미 중 함량은 비오염지라고 할 수 있는 조사지점 25에서 각각 0.45, 0.01, 12.15, 0.61 mg/kg을 나타낸 반면 군산공업단지로부터 약 3.5km의 거리에 있는 지역에서 Pb 1.01~3.10, Cd 0.01~0.25, Zn 13.11~25.31, Cu 2.43~4.87 mg/kg을 나타내었다.

군산공업단지의 경우 공업단지 조성이 각 제조업체별로 구분되어 있는 상태가 아니라 여러 가지 제조업체가 혼합되어 그 배출원인을 찾기가 어려운 치지에 있다. 추후 각 제조업체별로 배출되는 배출가스와 폐수에 대한 종합적인 모니터링과 이들이 토양오염에 미치는 영향에 대하여 지속적인 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

논토양과 수도체 현미 중 중금속 함량간의 상관관계

논 토양중 0.1N-HCl 가용성 중금속과 현미 중 중금속함량과의 상관관계를 보면 Pb가 1% 유의수준에서 정의상관을($r=0.6853^{**}$), Zn이 5% 유의수준에서 정의 상관($r=0.5420^{*}$)을 나타내었다.

토양중 전 중금속과 현미 중 중금속함량과의 상관관계를 보면 Pb만이 1% 유의수준에서 정의 상관관계($r=0.7131^{**}$)을 나타내었다.

본격적으로 공업단지가 건설되어 가동된지 10여년밖에 안된 군산 공업단지 인근 3.5 km 논토양에서 재배되는 수도체 현미 중 중금속 함량은 전술한 결과를 종합하여 볼 때 작물이 재배되고 있는 논토양에 대기오염물질중의 분진이나 매연이 축적되어 뿌리를 통한 수도체로의 흡수 이행이

주로 일어나겠지만 매연, 분진과 같은 대기오염물질이 작물 생육도중 경엽을 통하여 일부 흡수되어¹⁴⁾ 작물체로 흡수, 이행되고 있는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Taylor, R. W., I. O. Ibeabuchi, K. R. Sistani, and J. W. Shuford (1992) Accumulation of some metals by legumes and their extractability from acid mine spoil. *J. Environ. Qual.* 21, 176-180.
2. 高尾欽彌, 山上良明, 後藤計二 (1972) 重金屬の舉動に關する研究; 水田土壤における時期別推移と水稻の吸收. *土肥要旨集* 18, 123
3. 小林 純, 森井ふじ, 村本茂樹, 中島 進, 浦上佳子, 西崎日左夫 (1973) 群馬縣安中市の亞鉛製鍊所を中心とする土壤中のCd, Pb, Znの分布について. *日本土肥誌* 44, 471-485.
4. 김성조 (1984) 대기 및 수질오염지역의 토양 및 수도체중 중금속함량에 관한 연구. 전북대학교 박사학위논문.
5. 김성조, 이만상, 류택규, 양창휴, 문광현, 백승화 (1994) 장항제련소 지역의 논토양과 수도체중 Cu함량의 변화에 관한 연구. *한국환경농학회지* 13, 1-9.
6. 김성조, 백승화 (1994) 장항제련소 지역의 토양과 수도체중 Cd 및 Zn 함량의 변화. *한국환경농학회지* 13, 131-141.
7. 유홍일, 서운수, 전성환, 이민호, 유순주, 허성남, 김수연 (1988) 우리나라 논토양 및 현미 중 중금속 자연함유량에 관한 연구. *국립환경연구원보* 10, 155-163.
8. 김길생, 이종옥, 소유섭, 서석춘, 강해경, 유순영, 권영범, 이해빈 (1992) 식품중의 미량금속에 관한 연구; 농산물중의 미량금속에 관하여. *국립보건원보* 29, 365-377.
9. 환경처 (1993) 환경보전법.
10. 농림수산부 (1991) 1990년 농가경제통계연보.
11. 토양화학분석법 (1988) 농업기술연구소, 삼미인쇄사.
12. Kushizaki, M. (1968) An extraction procedure of plant materials for the rapid determination of Mn, Cu, Zn, and Mg by atomic absorption analysis. *J. Sci. Soil Manure. Japan.* 39, 489-490.
13. 서운수, 문화희, 김인기, 김학엽, 전성환, 지달현 (1982) 토양중의 중금속 자연함유량에 관한 조사. *국립환경연구소보* 4, 189-198.
14. Haygarty, P. M. and K. C. Jones (1992) Atomspheric deposition of metals to agricultural surface. *Biogeochemistry of Trace Metals*, Lewis Publishers 249-276.

Content of Heavy Metals in Paddy Soils and Brown Rice from Kunsan Industrial Complex Area

Jin-Ha Lee*, Kang-Wan Han¹ and Jae-Young Cho¹ (*Taegu Regional Food & Drug Administration, Taegu 706-040, Korea; ¹Department of Agricultural Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 561-756*)

Abstract : Contents of heavy metals in paddy soils and brown rice of near the Kunsan industrial complex area were investigated. Average total heavy metal contents in paddy soils were Pb 34.33, Cd 0.50, Cu 35.49, and Zn 71.67 mg/kg respectively. There are no correlation between distances from industrial complex and contents of heavy metals in paddy soils. Average contents of heavy metals in brown rice grown above paddy soil were Pb 1.74, Cd 0.07, Cu 3.54, and Zn 16.53 mg/kg. Relationships between 0.1N HCl soluble heavy metals in paddy soils and contents of brown rice showed positive significant correlations for Pb at 1% level($r=0.6853^{**}$) and for Zn at 5% level($r=0.5420^*$). Relationships between total contents of heavy metals in paddy soils and contents of brown rice showed only positive significant correlation for Pb at 1% level($r=0.7131^{**}$). Contents of heavy metals in paddy soils and brown rice of near the Kunsan industrial complex was polluted partly by the influence of smoke and dust out from industrial complex but not polluted anxious level

Key words : heavy metals, rice plant, paddy soil, Kunsan industrial complex

*Corresponding author