

蔚山地域 周邊의 土壤 및 穀類(쌀,콩)中의 微量金屬 含量에 關한 調查研究

김종욱 · 이용욱

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

A Study on Trace Metal Contents in Rice, Soybean and Soils in the Vicinity of Ulsan Area

Jong Wook Kim and Yong Wook Lee

Dept. of Environmental Health, Graduate School of
Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

The samples for testing have been collected from Kangdong-myon, Nongso-myon, Beomseo-my on, and Cheongryang-myon in Ulju-Ku, Ulsan-city from July 1994 to March 1995 in order to grasp status of trace metals contained in some rice, soybean and soils, and to provide references in establishing their standard. 96 collected samples(48 for cereals and 48 for soils) have been tested to measure levels of Hg, Pb, Cd, Cu, and Zn through methods of trace metal containing analysis and heavy metal analysis. moisture content was also analyzed. And at the same time 0.1N-HCl soluble heavy metal content of soil was measured. The average Hg containing level of samples is 0.006 ppm for cereal and 0.062 ppm for soil, Pb is 0.302 ppm for cereal and 1.137 ppm for soil, Cd is 0.012 ppm for cereal and 0.027 ppm for soil, Cu is 2.01 ppm for cereal and 0.885 ppm for soil, and Zn is 7.853 ppm for cereal and 2.366 ppm for soil.

Keywords : trace metals, rice, soybean, soils, Ulsan

I. 序 論

自然環境속에서 人間의 生活에 必要한 것은 대기, 물, 토양 등이며 이들 要素 중에서도 土壤은 資源 生產과 人間의 생활터전 提供과 생활에 필요한 綜養物質의 生產의 基盤이다. 경제성장과 產業構造의 變化와 생활수준 향상 등으로 인하여 環境汚染物質의 暴露로 대기, 물 등을 통하여 農業 生產 環境은 더욱 악화되고 있다.¹⁾ 특히 환경오염 물질중 重金屬類는 타오염물질과는 달리 非分解性으로 長期間 暴露되면 犬류 축적으로 半永久 残留하여 累積된다는 累積性 汚染이다. 土壤의 汚染은 人間의 직접적인 排出에 의해 局地의 으로 汚染되는 경우와 水資源의 汚染, 大氣降下粉塵의 침적 및 酸性雨와 合成化合物質에 기인하여 간접적으로 廣域에 걸쳐 汚染되는 경우로 크게 分類되며, 어느 경우나 地球

를 하나의 閉鎖界로 간주할 때 海洋汚染의 경우와 더불어 最終的으로 오염 물질이 이동되어 축적되는 現狀으로 解析된다. 또한 土壤中 重金屬 오염이란, 自然 含量의 범위를 넘어서 土壤에 축적되어 있는 重金屬의 量을 말하며,²⁾ 汚染經路는 우선적으로 水質汚染에 起因한 것이며, 공장폐수중에 섞여 나온 중금속이 토양 成分에 강력하게 蓄積되거나,³⁾ 매연이나 공장 배기가스의 落塵 등을 통해 土壤 속에 浸透된다.⁴⁾ 기존의 많은 연구를 살펴보면 이미 국내의 土壤 重金屬의 自然 含量의 수치는 몇 배 넘어서 오염되었으며, 또한 酸性雨의 실태도 심각한 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 각종 生活環境 中 土壤은 대기 환경 및 水質環境汚染의 緩衝 作用을 하면서 부분적으로 환경의 自淨作用을 담당해 왔다. 그러나 이제는 大氣나 수질환경의 오염 속도가 너무 빨라서 더 이상 土壤이 緩衝 作用을 해내지 못하고 토양 自

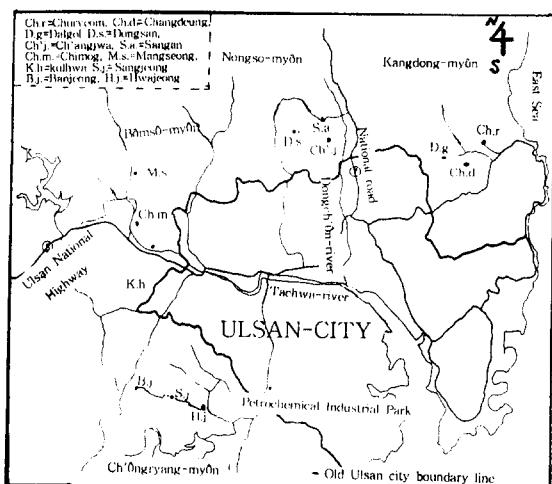


Fig. 1. Map showing the sampling sites.

體가 深刻하게 오염되기에 이르렀다.⁶⁻¹³⁾ 토양오염의 원인물질로는 有機物, 無機鹽類, 합성화학물질, 중금속류 등을 들 수 있으며, 그 중 중금속류는 다른 오염물질과는 달리 토양중에 장기간 잔류되면서 농작물에 흡수 蕊積되어 food-chain을 통하여 결국은 인축에 축적 되기 때문에 작물체에 의하여 토양중 중금속의 흡수 이행에 관해서는 많은 연구결과가 보고되어 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 곡류의 微量 金屬 오염은 토양에만 기인하는 것이 아니고 여러 가지 환경 인자에 影響을 받으며 특히 대기오염의 影響을 많이 받는다. 그런데 이러한 大氣污染은 결국 토양을 汚染시키므로 토양의 중금속 오염은 穀類의 微量 金屬 汚染의 중요한 指標가 될 수 있다. 즉 土壤의 汚染程度를 파악함으로서 農作物의 栽培 타당성을 간접적으로 판정할 수 있다.¹⁹⁾ 특히 1980年代에 高度 產業社會를 指向하는 공업화의 가속화와 날로 증가하는 人口로 인하여 蔚山 工團 地域은 自動車, 石油化學 工業의 중심지로 발전하면서 東部 慶南의 중심지로도 약하였고 앞으로는 廣域市 후보로 선정될 정도로 巨大化되면서 부수적인 환경오염이 주민들의 健康에 지대한 影響을 미치고 있으며 또한 酸性雨로 인하여 森林의 荒廢化가 가속되고 있다.²⁰⁾ 그동안 다른 지역에서 土壤과 玄米를 중심으로 한 연구는 많이 수행되었다.¹¹⁾ 그러나 蔚山 外廓地域의 논밭작물과 각 土壤의 함량비교는 거의 없는 狀態이었다. 따라서 이 地域周邊 土壤 및 農산물이 汚染源으로부터 어느 정도 影響을 받고 있으면 토양과 製栽培 農產物

의 미량 금속 變化 樣相을 調査함으로써 住民들의 건강에 영향을 줄 수 있는 환경오염에 대한 實情을 提示하고자 한다. 본연구는 울산공단내 토양조사와²¹⁾ 본조사 지역의 오염정도를 比較함으로서 토양 및 농산물의 미량금속의 함량과 지역별 미량금속 오염 실태를 把握하고자 한다.

II. 實驗材料與方法

1. 實驗材料

1) 實驗對象 地域

調査對象 지역은 蔚山市를 中心으로 東, 西, 南, 北 쪽의 인근 蔚州區 地域의 穀類 栽培地를 선정하여 토양과 곡류(쌀, 콩)의 미량금속 함량 정도를 알아보기 위하여 울산시 울주군 강동면, 범서면, 농소면, 청량면 각 지역별로 비교 검토하고, 전국의 수치와 비교하여 함량이 어느 정도 分布되는지 調査하고자 한다.

2) 試料採取方法

(1) 토양: 각試料에 대한土壤은 환경부 고시 수질오염 공정 시험법 토양편²²⁾의 시료 채취 방법에 따라 각 지역에서 곡류(쌀, 콩) 시료와同一地點에서 3곳을 선정하였다. 토양 시료採取는 1994년 7월~95년 3월까지 實施하였다.

(2) 쌀 : 각 실험대상지역은 될 수 있는대로 전체를 대표할 수 있도록 하고 200~500 g 채취하여 polyethylene 주머니에 보존하고 分析할 때 이물을 제거하고 적당한 체로 쳐서 토사를 제거한 것을 원검체로 한다. 實驗對象地域에서 각面에서 3곳을 지정하여 1994년 7월에서 11월까지 採取하였다.

(3) 콩: 각 시료는 異物을 제거한 것으로 200~500 g을 採取하여 homogenizer로 粉碎하여 適當한 체로 쳐서 polyethylene 주머니에 保管한 것을 原檢體로 한다. 채취 기간은 1994년 7월에서 11월까지 實施하였다.

2. 器 機

Inductively Coupled Plasma Spectrometer (JY 70Plus, Jobin Yvon Co., France)

: 곡류중 Pb, Cd, Zn, Cu 함량 츠정

Atomic absorption spectrophotometer (Model 5100, Perkin Elmer, U.S.A.)

3. 토양중 Pb, Cd, Zn, Cu 함량 측정

Mercury Analyzer (Model sp-3D, Nippon In-

strument Co., Japan) : Hg 함량 분석

3. 分析方法

시료로 채취한 백미, 콩 및 그 토양중의 Cd, Cu, Hg, Pb, Zn분석과 土壤의 pH, 穀類의 水分을 测定(100°C, 3시간)한 다음 아래와 같은 전처리와 分析方法(토양은 환경오염공정시험법, 곡류는 식품공정 시험법)으로 實施하였다.

1) 土壤中 微量金屬

(1) 試料調製²²⁾

채취한 토양 시료 약 2 kg을 공정 시험법에 따라 시료를 조제하여 분석용 시료로 하였다. 시료를 잘 분쇄 混合하고 通風이 잘되게 하여, 직사광선이 닿지 않는 장소에서 잘 헤쳐 놓고 자연 乾燥하였다. 건조한 토양을 비금속 표준체(9 mesh)를 통과시켜 2 mm이상의 돌이나 식물 뿌리를 걷어 내고 최종시료로 하였다.

(2) 分析方法

① 카드뮴, 구리, 납, 아연

분석용 시료 10 g을 취하여 100 ml의 삼각 플라스크에 넣고 0.1N-HCl 溶液 50 ml를 넣고 30°C shaker에서 1시간 진탕한후 5B(TOYO) 여과지로 여과한 후 公定試驗法中 Cd 分析法의 방법에 準하여 分析하였다.

② 수은

분석용 시료 0.5 g을 취하여 약절구로 갈아 시료로 사용했다. Mercury analyzer를 사용하여 加熱氯化金아말감법(combustion gold amalgamation method)으로 수은 標準 溶液(Hg 1 µg/ml)을 사용하여 20~80 µl까지 순차적으로 磁製시료 용기에 취해 조건에 따라 실험하여 검량선을 얻었다. 試料와 첨가제를 sampling boat에 취하여 加熱爐에 넣고

Table 2의 조건에 따라 수은함량을 测定하였으며 표준검량선에 의해 시료의 농도를 测定 하였으며, 3회 반복실험을 하여 산술 평균값을 取하였다.²³⁾

2) 穀類(쌀, 콩) 中 微量金屬

(1) 試料調製

수집한 검체는 외피를 brush로 깨끗이 닦고 이것을 homogenizer로 갈아 均質하게 만들어 試料로 하고, 즉시 실험을 행할 수 없을 때에는 polyethylene 용기에 담아 冷凍保管한 후 사용하였다. 표준용액은 각 미량금속의 원자흡광분석용(Wako Pure Chemical Industry, Ltd. 大阪, Japan: Factor=1.0, (20) 각 1 ml=1000 µg) 표준원액을 사용하여 Mercury(Hg)은 0.001% L-cystein용액으로, Lead(Pb), Cadmium(Cd), Copper(Cu), Zinc(Zn)은 6% H₂SO₄용액으로 Table 1과 같이 회석하여 표준용액으로 사용하였다.

(2) 分析方法

① 카드뮴, 구리, 납, 아연

시료 약 30~50 g을 정밀히 달아 도가니, 백금접시에 취해 건조하여 炭化시킨 다음 450~550°C에서 灰化하였다. 방냉후 질산(1+1) 또는 50% 질산마그네슘 용액 또는 질산알루미늄 40 g 및 질산칼슘 20 g을 물 100 ml에 녹인 액 2~5 ml로 적시고 건조한다. 회화가 불충분할때는 위의 조작을 1회 되풀이하고 필요하면 마지막으로 질산(1+1) 2~5 ml를 가하여 완전하게 灰化한다. 회분을 물로 적시고 염산 2~4 ml를 가하여 수욕상 또는 乾燥裝置에서 乾燥한 다음 염산 1~2 ml 또는 각 試驗法에서 지정한 용매를 가하여 가온 용해하고 5B(TOYO) 여과지로 여과한 다음 최종량을 50 ml로 하여 분석용액으로 하였다.²⁴⁾

② 수은

土壤을 分析한 경우와 同一하게 實施하였다.

Table 1. Concentration of the trace metal standard solution.

| Element | Concentration(mg/kg) | | | | | |
|---------|----------------------------|--------|------|------|--------|-----|
| | I.C.P | | | A.A. | | |
| | High | Medium | Low | High | Medium | Low |
| Pb | 10.0 | 1.0 | 0.1 | 3.0 | 2.0 | 1.0 |
| Cd | 5.0 | 0.5 | 0.05 | 0.6 | 0.4 | 0.2 |
| Zn | 25.0 | 2.5 | 0.25 | 5.0 | 3.0 | 1.0 |
| Cu | 10.0 | 1.0 | 0.1 | 15.0 | 10.0 | 5.0 |
| Hg | 1.0 (Hg: Mercury analyzer) | | | | | |

Table 2. The operating condition of mercury analyzer.

| Classification | Standard solution(1 µg/ml) | Agricultured products(raw and wet) |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Samle amount | 20, 60, 100 µl | 50~100 mg |
| Mode selector | High | Low |
| Heating condition 1st step | 1 min | 10 min |
| Panel time 2nd step | 6 min | 5 min |
| Additive | Unnecessary | *M+S+M+B+M |
| Washing liquid | Distilled deionized water | |
| Measuring range | 100 mg | 20 mV |
| **Gas flow rate combustion | 0.5(l/min) carrier | 0.3 |

*M: Sodium carbonate(anhydrous): Calcium hydroxide=1:1(w/w).

B: Aluminium oxide

S: Sample.

** Purified air.

M, B: Additives should be used after heating treatment at 800°C, for 2 hrs and cooling about thirty minutes in desicator without silicagel.

Table 3. The operating condition of ICP.

| Classsification | Condition |
|-------------------------|--|
| Wave length spectra(Å) | Pb: 2203.53 Cd: 2144.38 Zn: 2138.56 Cu: 3247.54 |
| Sample uptake rate | 1.2 mL/min |
| Nebulizer gas flow rate | 0.3 l/min |
| Coolant gas flow rate | 120/min(outer) |

Table 4. The operating condition of atomic absorption spectrophotometer.

| Condition \ Element | Pb | Cd | Cu | Zn |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Wave length(nm) | 283.3 | 228.8 | 324.7 | 213.9 |
| Lamp current(mA) | 10 | 8 | 15 | 30 |
| Slit width(nm) | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| Position of burner (cm) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Air flow rate(l/min) | 5.6 | 5.6 | 5.6 | 5.6 |
| Acetylene flow rate (l/min) | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 |

3) 回收率實驗

시료 20件마다 하나를選擇하여 Hg는 40 ng, Cd는 10 µg, Cu는 50 µg, Pb는 30 µg, Zn은 150 µg을 가하여 시료중의 각金屬의含量을分析할 때와 동일한方法으로 조작하여 각 금속을 Table 2, 3 조건에 따라 측정하여 Table 5와 같은回收率을 얻었다.²⁵⁾

Table 5. Recovery of the trace elements in the rice and soybean.

| Sample | Element | Recovery rate(%) |
|---------------|---------|------------------|
| Rice, Soybean | Hg | 94.2 |
| " | Pb | 91.7 |
| " | Cd | 65.4 |
| " | Cu | 96.3 |
| " | Zn | 92.8 |

4. 統計處理

土壤과 農產物에 대하여, 蔚山市 蔚州區 東.西.南.北을 비교하여 우리나라 논.밭 自然含有量 및 본조사 지역간의 微量金屬 含量의 차이를 보고, 農產物과 土壤 간의 相關分析을 실시하여有意性 여부를 檢定하였다. 농산물과 토양에 있어서 각지역별로 有意性 檢定(分散分析)을 실시하였고, Duncan's multiple range test에 의하여 각 그룹별 차이를 比較分析하였다.^{26~30)}

III. 實驗結果

蔚山市 蔚州區 강동면, 농소면, 범서면, 청량면 지역에서 채취된 土壤(48건) 農產物(쌀24건, 콩24건)에 대하여 Hg, Pb, Cd, Cu, Zn의 含有量을 측정한 결과는 Table 6, 7과 같다. 土壤의 微量 金屬 含量은 Hg(Total content)이고, 나머지는 0.1N-HCl 可溶性量이며, 쌀과 콩의 微量 金屬 含量은 乾燥 總量을 측정한 결과이다. 農產物中의 水分含量은 쌀은 11.5~15.4%이고, 콩의 경우는 8.7~12.4%이다.

Table 6. Hg, Pb and Cd contents of rice and soybean and soils in the Ulsan area Korea. (unit: ppm)

| Region | Hg | | | | Pb | | | | Cd | | | |
|-------------|--------|------------|----------|-------------|--------|------------|----------|-------------|--------|------------|----------|-------------|
| | Rice | Paddy soil | Soy-bean | Upland soil | Rice | Paddy soil | Soy-bean | Upland soil | Rice | Paddy soil | Soy-bean | Upland soil |
| K.d Ch.r.1 | 0.016 | 0.035 | 0.004 | 0.041 | 0.070 | 1.001 | 0.046 | 0.619 | 0.003 | 0.038 | 0.018 | 0.083 |
| 2 | 0.005 | 0.033 | 0.005 | 0.053 | 0.045 | 0.789 | 0.051 | 0.542 | 0.026 | 0.026 | 0.015 | 0.089 |
| Ch.d.1 | 0.005 | 0.065 | 0.004 | 0.044 | 0.037 | 1.018 | 0.060 | 0.747 | 0.103 | 0.103 | 0.0239 | 0.037 |
| 2 | 0.007 | 0.045 | 0.004 | 0.039 | 0.034 | 1.037 | 0.042 | 0.823 | 0.023 | 0.023 | 0.017 | 0.042 |
| D.g.1 | 0.007 | 0.031 | 0.003 | 0.041 | 0.204 | 1.571 | 0.356 | 0.968 | 0.001 | 0.001 | 0.011 | 0.052 |
| 2 | 0.006 | 0.042 | 0.005 | 0.048 | 0.107 | 0.956 | 0.161 | 0.914 | 0.004 | 0.004 | 0.001 | 0.034 |
| Mean±S.D | 0.007 | 0.041 | 0.004 | 0.044 | 0.082 | 1.062 | 0.119 | 0.768 | 0.026 | 0.037 | 0.015 | 0.056 |
| | ±0.004 | ±0.012 | ±0.007 | ±0.005 | ±0.065 | ±0.265 | ±0.124 | ±0.166 | ±0.021 | ±0.021 | ±0.009 | ±0.023 |
| N.s D.s.1 | 0.007 | 0.043 | 0.007 | 0.047 | 0.082 | 1.399 | 0.047 | 0.533 | 0.015 | 0.034 | 0.016 | 0.055 |
| 2 | 0.009 | 0.049 | 0.009 | 0.089 | 0.040 | 0.971 | 0.163 | 0.701 | 0.017 | 0.027 | 0.001 | 0.047 |
| Ch'.j.1 | 0.008 | 0.053 | 0.005 | 0.067 | 2.58 | 1.548 | 0.706 | 1.089 | 0.018 | 0.018 | 0.010 | 0.018 |
| 2 | 0.010 | 0.091 | 0.011 | 0.102 | 0.279 | 1.717 | 0.204 | 0.942 | 0.011 | 0.022 | 0.009 | 0.011 |
| S.a.1 | 0.007 | 0.074 | 0.008 | 0.054 | 1.801 | 1.862 | 0.802 | 1.014 | 0.006 | 0.010 | 0.013 | 0.004 |
| 2 | 0.006 | 0.050 | 0.009 | 0.091 | 0.986 | 1.532 | 0.788 | 0.788 | 0.013 | 0.015 | 0.007 | 0.016 |
| Mean±S.D | 0.007 | 0.060 | 0.008 | 0.075 | 0.961 | 1.504 | 0.451 | 0.842 | 0.013 | 0.021 | 0.009 | 0.025 |
| | ±0.001 | ±0.018 | ±0.002 | ±0.222 | ±1.040 | ±0.307 | ±0.348 | ±0.209 | ±0.004 | ±0.008 | ±0.005 | ±0.020 |
| B.s. C.m.1 | 0.009 | 0.103 | 0.003 | 0.045 | 0.081 | 1.668 | 0.062 | 1.133 | 0.001 | 0.001 | 0.010 | 0.005 |
| 2 | 0.007 | 0.065 | 0.005 | 0.054 | 0.843 | 1.691 | 0.066 | 1.111 | 0.007 | 0.012 | 0.004 | 0.023 |
| M.s.1 | 0.004 | 0.043 | 0.002 | 0.031 | 0.054 | 1.498 | 0.088 | 0.975 | 0.010 | 0.005 | 0.002 | 0.007 |
| 2 | 0.003 | 0.039 | 0.003 | 0.043 | 0.046 | 1.059 | 0.050 | 0.922 | 0.013 | 0.004 | 0.015 | 0.004 |
| K.h.1 | 0.009 | 0.098 | 0.008 | 0.078 | 0.102 | 1.852 | 0.094 | 1.055 | 0.011 | 0.011 | 0.010 | 0.008 |
| 2 | 0.012 | 0.108 | 0.006 | 0.089 | 1.098 | 2.379 | 0.101 | 1.088 | 0.017 | 0.007 | 0.014 | 0.006 |
| Mean±S.D | 0.007 | 0.076 | 0.004 | 0.056 | 0.371 | 1.691 | 0.077 | 1.047 | 0.009 | 0.007 | 0.009 | 0.008 |
| | ±0.003 | ±0.031 | ±0.002 | ±0.022 | ±0.472 | ±0.433 | ±0.020 | ±0.083 | ±0.005 | ±0.004 | ±0.005 | ±0.007 |
| Ch'.r.S.j.1 | 0.005 | 0.067 | 0.018 | 0.097 | 0.081 | 1.627 | 0.104 | 0.711 | 0.021 | 0.846 | 0.002 | 0.042 |
| 2 | 0.007 | 0.077 | 0.009 | 0.083 | 0.065 | 2.058 | 0.086 | 0.528 | 0.012 | 0.031 | 0.014 | 0.014 |
| B.j.1 | 0.011 | 0.068 | 0.007 | 0.054 | 0.040 | 1.452 | 0.052 | 0.602 | 0.001 | 0.043 | 0.009 | 0.021 |
| 2 | 0.006 | 0.065 | 0.006 | 0.069 | 0.027 | 1.379 | 0.048 | 0.589 | 0.007 | 0.064 | 0.013 | 0.015 |
| H.j.1 | 0.007 | 0.056 | 0.009 | 0.088 | 0.040 | 1.524 | 0.039 | 0.783 | 0.003 | 0.016 | 0.007 | 0.026 |
| 2 | 0.009 | 0.062 | 0.006 | 0.097 | 0.075 | 1.261 | 0.062 | 0.591 | 0.004 | 0.017 | 0.008 | 0.017 |
| Mean±S.D | 0.007 | 0.065 | 0.009 | 0.081 | 0.054 | 1.550 | 0.065 | 0.634 | 0.008 | 0.036 | 0.008 | 0.022 |
| | ±0.002 | ±0.006 | ±0.004 | ±0.016 | ±0.021 | ±0.278 | ±0.024 | ±0.094 | ±0.007 | ±0.018 | ±0.004 | ±0.010 |
| Total | 0.007 | 0.06 | 0.006 | 0.064 | 0.426 | 1.452 | 0.178 | 0.823 | 0.014 | 0.026 | 0.010 | 0.028 |
| Mean±S.D | ±0.002 | ±0.022 | ±0.003 | ±0.022 | ±0.659 | ±0.389 | ±0.238 | ±0.206 | ±0.020 | ±0.018 | ±0.006 | ±0.023 |

*K.d.=Kangdong-myeon, Ch.r.=Churyeom, Ch.d.=Changdeung, D.g.=Dalgol

N.s.=Nongso-myeon, D.s.=Dongsan, Ch'.j.=Ch'angjwa, S.a.=Sangan

B.s.=Beomseo-nyeon, C.m.=Chimog, M.s.=Mangseong, K.h.=Kulhwa

Ch'r=Ch'eongryang-myeon, S.j.=Sangjeong, B.j.=Banjeong, H.j.=Hwajeong

1. 土壤 및 耳類(蠶, 콩)中의 微量金屬 分布

1) 수은(Hg)함량

논토양중의 각 면들의 함량은 범서면이 이들 지역 중 평균 0.076 ppm으로 가장 높게 나타났다. 범위는

0.031~0.108 ppm였다. 이 지역의 평균 함량은 0.06 ppm였다. 유 등⁽¹⁾의 조사에서 自然 含有量(전량)의 평균 함량은 0.085 ppm였다. 조 등⁽²⁾의 조사에 의하면 京畿道 平均 含有量은 0.073 ppm였다. 논토양 조

Table 7. Cu and Zn contents of rice and soybean and soils in the Ulsan area Korea. (unit: ppm)

| Region | Cu | | | | Zn | | | |
|-------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Rice | Paddy soil | Soybean | Upland soil | Rice | Paddy soil | Soybean | Upland soil |
| K.d Ch.r.1 | 1.00 | 1.088 | 4.62 | 0.656 | 4.88 | 1.178 | 18.54 | 4.018 |
| 2 | 0.856 | 0.792 | 3.73 | 0.454 | 5.996 | 0.793 | 10.04 | 6.666 |
| Ch.d.1 | 1.15 | 2.279 | 2.91 | 0.782 | 5.80 | 3.902 | 9.62 | 5.012 |
| 2 | 1.56 | 0.989 | 3.36 | 0.527 | 5.81 | 1.000 | 8.57 | 2.156 |
| D.g.1 | 1.23 | 0.756 | 5.52 | 0.473 | 5.30 | 0.935 | 16.52 | 1.148 |
| 2 | 0.897 | 0.764 | 0.734 | 0.578 | 7.23 | 0.671 | 10.404 | 1.237 |
| Mean±S.D | 1.13 ±0.260 | 1.111 ±0.587 | 3.479 ±1.637 | 0.578 ±0.123 | 5.835 ±0.796 | 1.413 ±1.231 | 12.28 ±4.160 | 3.372 ±2.233 |
| N.s D.s.1 | 1.46 | 0.436 | 4.26 | 0.419 | 5.84 | 0.974 | 19.08 | 5.904 |
| 2 | 0.905 | 0.604 | 1.07 | 0.608 | 6.18 | 1.107 | 9.97 | 5.956 |
| Ch'.j.1 | 1.34 | 0.735 | 2.62 | 0.446 | 5.54 | 1.212 | 10.11 | 0.936 |
| 2 | 1.50 | 0.624 | 3.74 | 0.592 | 5.85 | 1.509 | 12.37 | 4.402 |
| S.a.1 | 1.05 | 1.497 | 4.11 | 0.711 | 4.30 | 1.544 | 9.07 | 1.893 |
| 2 | 1.48 | 1.137 | 2.79 | 0.579 | 5.71 | 1.316 | 8.18 | 3.514 |
| Mean±S.D | 1.29 ±0.252 | 0.838 ±0.399 | 3.09 ±1.20 | 0.559 ±0.108 | 5.57 ±0.656 | 1.277 ±0.224 | 11.46 ±3.985 | 3.767 ±2.066 |
| B.s. C.m.1 | 0.938 | 1.159 | 3.64 | 0.638 | 5.27 | 0.836 | 12.60 | 2.213 |
| 2 | 0.665 | 2.169 | 0.774 | 0.379 | 5.00 | 0.867 | 8.75 | 6.060 |
| M.s.1 | 0.887 | 1.074 | 1.39 | 0.401 | 4.127 | 1.468 | 7.67 | 2.074 |
| 2 | 1.05 | 0.986 | 3.61 | 0.514 | 5.35 | 1.172 | 5.96 | 1.459 |
| K.h.1 | 0.36 | 1.556 | 3.97 | 0.413 | 7.28 | 2.134 | 9.87 | 1.784 |
| 2 | 1.12 | 1.278 | 3.27 | 0.397 | 4.87 | 2.078 | 10.72 | 1.349 |
| Mean±S.D | 1.00 ±0.234 | 1.370 ±0.438 | 2.775 ±1.344 | 0.397 ±0.100 | 5.315 ±1.057 | 1.425 ±0.575 | 9.261 ±2.338 | 2.489 ±1.780 |
| Ch'.r.S.j.1 | 1.76 | 1.205 | 0.965 | 0.490 | 3.28 | 1.167 | 8.49 | 3.872 |
| 2 | 1.23 | 1.016 | 1.07 | 0.413 | 2.86 | 1.189 | 7.22 | 2.249 |
| B.j.1 | 0.553 | 1.881 | 2.28 | 0.505 | 5.37 | 2.017 | 9.84 | 2.581 |
| 2 | 0.611 | 3.002 | 3.74 | 0.602 | 4.72 | 3.616 | 7.78 | 1.126 |
| H.j.1 | 0.801 | 1.127 | 3.01 | 0.684 | 5.03 | 0.999 | 10.06 | 1.568 |
| 2 | 1.28 | 1.131 | 2.64 | 0.955 | 5.57 | 1.741 | 8.38 | 8.984 |
| Mean±S.D | 1.03 ±0.467 | 1.560 ±0.771 | 2.28 ±1.094 | 0.608 ±0.194 | 4.471 ±1.131 | 1.788 ±0.976 | 8.628 ±1.122 | 3.396 ±2.895 |
| Total | 1.111 | 1.220 | 2.909 | 0.550 | 5.297 | 1.476 | 10.408 | 3.256 |
| Mean±S.D | ±0.317 | ±0.598 | ±1.323 | ±0.140 | ±1.012 | ±0.810 | ±3.324 | ±2.180 |

*K.d.=Kangdong-myeon, Ch.r=Churyeom, Ch.d.=Changdeung, D.g.=Dalgol

N.s.=Nongso-myeon, D.s.=Dongsan, Ch'.j.=Ch'angiwa, S.a.=Sangan

B.s.=Beomseo-nyeon, C.m.=Chimog, M.s.=Mangseong, K.h.=Kulhwa

Ch'.r=Ch'eongryang-myeon, S.j.=Sangjeong, B.j.=Banjeong, H.j.=hwajeong

사에서 특히 범서면 굴화, 지복 마을의 일부에서는 調査한 地域들 중 조금 높은 편이다. 굴화마을은 0.108 ppm으로 나타났다. 이 수치는 自然含有量보다 높았다. 그 원인은 공단지역인 도심과 인접하고 도로변에 접한 農耕地이며 하천의 오염의 영향도 배제

할 수 없었다. 밭토양중의 범위는 0.031~0.102 ppm였다. 농소면이 0.075 ppm, 청량면이 0.081 ppm이었고, 다른 지역에 비해 平均이 높은 편이다. 본조사 지역의 평균 함량은 0.064 ppm였다. 1989년 農業技術研究所 試驗研究報告書 化學部編의 밭

토양의 중금속 天然賦存量에 의하여 보면 콩 재배지의 Hg 평균 함량은 0.089 ppm였다. 본 조사에서는 농소면 창좌마을이 0.102 ppm으로 다른 토양보다 다소 높게 나타났다. 쌀의 경우 총 24건의 시료중 100% 검출율을 보였으며, 범위는 0.003~0.018 ppm이었고 평균은 0.007 ppm이었다. 쌀의 경우는 4개면이 平均的으로 같았다. 1990년 조의³²⁾조사와 비교하면 0.003 ppm의 평균보다 본조사가 2배 정도 높았다. 1994년 김 등³³⁾의 조사한 경우와 비교하면 0.006 ppm의 평균보다 약간 높게 나타났다. 콩의 경우 총 24건의 시료중 100% 검출율을 보였으며, 범위는 0.002~0.018 ppm이었고 평균은 0.006 ppm였다. 콩의 경우 농소면, 청량면이 나머지 2개面보다 2배 정도 높게 나타났다. 1990년 조³²⁾의 調査에서 보면 평균이 0.001 ppm였다. 1994년 김 등³³⁾의 조사에서 보면 범위는 0.001~0.018 ppm였고, 평균은 0.006 ppm으로 報告했다. 쌀, 논토양과 콩, 밭토양간의 相關分析에서 쌀, 논토양 그룹은 有意한 차이가 없었다. 그러나 콩, 밭토양에서 有意性이 있었다($P < 0.001$). 쌀에서 각지역별로 통계적으로 有意하지 않았다($F=0.0310$, $P=0.9924$). 콩에서 각 지역별로는 統計的으로 有意하였다($P<0.05$). 이러한 차이는 강동면과 농소면의 결과에서 기인 하였고, 강동면과 청량면에서도 차이가 있었다. 범서면과 농소면의 결과에서 기인된 것이고, 범서면과 청량면에서도 기인된 것으로 나타났다. 이러한 결과로 미루어 보아 이 지역의 쌀, 콩 중의 수은 함량은 自然含有量 수준이며 衛生上 危害要因이 없는 함량임을 판단할 수 있었다. 토양의 경우도 대체적으로 自然含有量의 평균 수준에서 有意한 分布를 보여주고 있다. WHO/FAO/IAEA(International Atomic Energy Agency)에서는 食品內 痘류 최고 농도를 0.05 ppm으로 정하고 있다.³⁴⁾ 토양 중에서도 自然含有量(전량)의 범위 0.01~0.31 ppm을 벗어난 分布는 없는 것으로 판단된다.¹⁾ 地殼에 널리 분포되어 있는 수은은 일년에 25,000~125,000톤에 달하는 자연적인 流出에 의해 自然界에 일반적으로 存在하게 되며,³⁵⁾ 農作物에 대한 汚染源으로는 수은 이용 공장 폐수의 農耕地로의 流入을 들 수 있을 것이다.

2) 납(Pb)의 함량

논토양중의 각 面들 함량은 비슷한 분포이나 범서면이 그 중 높았다. 범위는 0.789~2.379 ppm였다. 이 지역의 평균 함량은 1.452 ppm였다. 유 등¹¹⁾의 조

사에서 자연함유량(전량)의 平均 含量은 5.375 ppm였다. 조 등³¹⁾의 조사에 의하면 경기도 평균 含有量은 6.646 ppm였다. 본조사에서 특히 범서면 굴화 마을이 조사한 지역들중 조금 높았다. 그 원인은 교통량의 負荷가 집중됨을 들 수 있다. 밭토양중의 범위는 0.528~1.133 ppm였고, 범서면이 다른지역보다 조금 상회하는 수치이다. 평균함량은 0.823 ppm였다. 1989년 農業技術研究所 試驗研究 報告書 화학부편의 밭토양의 중금속 天然賦存量에 의하면 콩 재배지의 Pb 평균 함량은 4.16 ppm였다. 본조사에서는 범서면 지목마을의 一部地域에서 수치가 조금 높았다. 쌀의 경우 전 시료에서 Pb이 검출되었으며, 범위는 0.027~2.58 ppm였다. 평균은 0.426 ppm였다. 쌀의 경우는 4개面中에서 농소면이 월등히 높은 편이다. 1990년 조의³²⁾조사와 비교하면 0.223 ppm의 평균보다 본조사가 조금 높게 나타났다. 1994년 김 등³³⁾의 조사한 경우와 비교하면 범위는 0.01~0.39 ppm였고 평균은 0.11 ppm였다. 이상과 같이 쌀의 Pb함량을 비교하면 본조사 地域은 대부분의 국도와 연계되어 있었고, 그 중 수치가 높은 농소면은 공항의 隣近地域이며 경주로 연결되는 7번 국도변으로서 차량의 영향이 큰 것으로 생각된다. 콩의 경우도 전 시료에서 Pb이 검출되었다. 범위는 0.039~0.802 ppm였고, 평균은 0.178 ppm였다. 콩의 경우에도 농소면이 타지역 보다 높게 나왔다. 1990년 조의³²⁾조사에서 범위는 0.036~0.820 ppm, 평균은 0.239 ppm으로써 타조사 지역 보다 높은 편이다. 1994년 김 등³³⁾의 조사에서 보면 범위는 0.02~0.38 ppm였고 평균은 0.08 ppm였다. 위의 결과로 미루어 보아 이 지역의 쌀, 콩중의 Pb함량은 몇개 마을에서 평균치를 상회 하였으나 크게 우려할 含量은 아니었다. 토양의 重金屬含量도 대체적으로 自然含有量의 平均 水準에서 有意한 分布를 보여주고 있다.

쌀, 논토양과 콩, 밭토양간의 相關分析에서 쌀, 논토양 그룹에서 統計的으로 거의 有意性이 있었다($P<0.05$). 그러나 콩, 밭토양에서는 有意性이 없었다($P=0.124$). 쌀에서 각지역별로 統計的으로 有意한 차이가 있었다($P<0.05$). 이러한 차이는 강동면과 농소면의 차이에서 기인한 것이며, 또 농소면과 청량면에서 기인된 것으로 나타났다. 콩에서 각지역별로 有意의 차이가 있으므로($P<0.05$), 이들은 농소면과 청량면의 차이에서 기인되었고, 농소면과 범서면에서도 기인하였고, 농소면과 강동면도 차이에 기인하였다. 토양중 Pb의 天然 含量은 10 ppm정도

이다. Pb는 안료, 납땜관등과 자동차 공장이나 축전지를 생산하는 곳에서 사용되고 있으며, 산업체의 다양한 利用性으로 인해 항상 주목되어지는 유해 금속이다. 대도시의 공기중 2~4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 음용수중 10 $\mu\text{g/l}$ 이하의 상태로 自然的으로存在하는 것으로 보고되고 있다.³³⁾ 특히 tetraethyl-Pb과 tetramethyl-Pb는 antiknocking첨가제로 사용되어 휘발유의 연소로 대기를 오염시키고, 다시 그 Pb의 입자가 주로 빛물에 의하여 土壤表面에 가해짐으로써 토양이 오염된다. 특히 교통량이 많은 도로 연변의 토양 중에는 PbClBr의 形態로 비교적 많이 累積된다.³⁴⁾ 자동차 내연기관에서 배출되는 lead halide 형태의 鉛化合物은 95~98% 가량이 도로변 8~25 m 지역에 축적이 된다고 Ronald 등³⁵⁾의 연구에서는 보고하였으며, Koeppe 등³⁶⁾에 의하면 50% 가량이 도로변 30 m이내에 축적되고 나머지는 대기중으로 飛散된다고 하였다. Cannon 등³⁷⁾에 의하면 도로변에서 150 m 떨어진 지점에서 자동차 배기ガ스에 의한 鉛의 축적이 매우 감소한다는 보고가 있었다. 이 등³⁸⁾의 연구결과에서는 도로로 부터의 距離別로 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 원인은 客土, 耕耘 및 灌溉 등에 따른 담토양의 특수성에 기인하는 것으로 생각되며, lead halide 계통의 鉛化合物이 비록 용해성이 낮고 물속의 SO_4^{2-} ion과의 결합으로 PbSO_4 의 형태로 변환된다고는 하나³⁹⁾ 원래가 可溶性으로 담수상태의 눈에 낙하되었을 때는 물의 흐름에 따라 이동하여 도로로 부터의 거리와는 相關없는 축적 傾向을 보이는 것으로 推定된다. 사람이 Pb를 다량 섭취하게 되면 간장, 신장, 뼈 등에 쌓여 毒作用을 나타내며 하루 평균 섭취량은 식물로부터는 약 300 μg 이다. 대부분의 植物은 0.5~3 ppm의 Pb를 含有하고 있는데, 토양 중의 Pb함량이 400~500 ppm이 상일 때는 대부분의 작물이 害作用을 입으며, 수도(벼)의 경우에는 인산을 사용하지 않은 상태에서 Pb함량이 50 ppm이 상일 때 生育이 沢害된다고 하며 Pb의 害作用은 논보다는 밭에서 크다고 한다. 성인의 경우 1.0 mg Pb/day 이상 섭취할 경우에는 中毒症狀을 나타낸다고 한다.⁴⁰⁾

3) 카드뮴(Cd)함량

논토양중의 각面들 함량은 강동면과 청량면이 0.037 ppm과 0.036 ppm으로 조사 되었다. 평균은 0.026 ppm였다. 유 등¹¹⁾ 조사에서 自然含有量(전량)의 평균 함량은 0.135 ppm였다. 조 등³¹⁾의 조사에 의하

면 京畿道 地域平均含量은 0.148 ppm였다. 이 지역의 Cd 함량은 크게 우려할 필요가 없을 것으로 사려된다. 밭토양중의 범위는 0.014~0.089 ppm였고, 평균은 0.028 ppm였다. 이 지역에서는 강동면이 평균보다 상회하는 수치로 조사되었다. 1989년 農業技術研究所 試驗研究報告書 화학부편의 밭토양의 중금속 天然賦存量에 의하면 콩 재배지의 Cd 평균은 0.157 ppm였다. 본조사에서 Cd의 밭토양중의 함량은 크게 문제시 되지 않았다. 쌀의 경우 전 시료에서 Cd이 검출되었다. 범위는 0.001~0.103 ppm이었고, 평균은 0.014 ppm이었다. 쌀의 경우는 강동면이 다른 지역보다 조금 높게 나왔으나 우려되는 함량은 아니었다. 1990년 조의³²⁾ 조사와 비교하면 범위는 0.014~0.022 ppm였고, 평균은 0.031 ppm였다. 본조사와 비교하면 Cd의 함량은 낮은 수준이었다. 1994년 김 등³³⁾의 조사와 비교하면 범위는 0.003~0.097 ppm였고, 평균은 0.023 ppm였다. 콩의 경우도 전 시료에서 Cd이 검출되었다. 범위는 0.001~0.029 ppm이고, 평균은 0.01 ppm였다. 콩의 경우 강동면이 평균보다 높게 分布하였다. 1990년 조의³²⁾ 조사에서 보면 ND~0.030 ppm이었고, 평균은 0.006 ppm으로 보고하고 있다. 1994년 김 등³³⁾의 조사에 의하면 범위는 0.008~0.084 ppm였고, 평균은 0.027 ppm이었다. 콩의 경우도 他調查와 비교하면 이 지역이 낮은 편이다. 쌀, 논토양과 콩, 밭토양간의 相關分析에서 쌀, 논토양그룹에서 有意한 차이가 없었다($P=0.582$). 콩, 밭토양에서도 有意性은 나타나지 않았다($P=0.304$). 쌀에서 각 地域別로 統計的 有意性은 없었다($F=1.0545$, $P=0.3904$). 콩에서도 각지역별 有意性은 나타나지 않았다($F=1.4065$, $P=0.2701$). 카드뮴 도금, 축전지 제조 공장, 아연 재련 공장의 폐수가 農作物, 특히 쌀에 흡수되어 인체에 移行됨으로써 주로 40세 이상의 여성에게 요통, 골절, 골다공증³⁸⁾ 등을 유발하는 카드뮴은 耐蝕性이 강하기 때문에 電氣 鎌金이나 판금의 용접, 합금, 영화 비닐의 안정제, 형광등, 반도체, 자동차, 항공기 제작, 광전지, 악기나 페인트의 색소, 살충제와 유리 제조 및 사진술등 광범위하게 사용되고 있다. 물 속에 있는 카드뮴은 產業廢棄物과 鐵山廢棄物에서 流入된 것이다. 오염되지 않은 토양 중의 Cd 함량은 1 ppm 이하인 데, 그 대부분은 不溶性이다.⁴¹⁾ 일반적으로 Cd와 Zn은 지구 화학적인 관계로 이 두원소의 비는 거의 일정하여 아연광에서는 Zn/Cd비가 900 정도라고 한다. 자동차의 윤활유나 타이어에 20~90 ppm의 Cd이 함유되어 있어 도로변

의 土壤에 상대적으로 많이 蕴積되고 있으며, 또한 인산질 비료로서 과인산석회에 50~170 ppm, 제 1종 복합비료에 5~7 ppm이 함유되어 있어 인산질 비료를 사용할 때 토양에 가해지게 된다.¹⁹⁾ 1968년 일본 富山懸의 神通川 유역에서 발생한 Itai-Itai病의 原因 物質로 널리 알려져 있다. Cd를 過剩 摄取하면 高血壓과 같은 순환계 疾患이 發生한다고 한다. Cd의 植物에 의한 흡수는 Zn에 의해 좌우된다.²⁰⁾ 우리나라 環境保全法에서는 玄米 중 Cd함량을 1 ppm이하로 규정하고 있다.²¹⁾ 일본에서의 安全 基準으로 玄米 1 ppm, 白米 0.9 ppm, 덴마크에서는 쌀 0.1 ppm (rejection levels)으로 규제치가 설정되어 있으나, 대다수의 국가에서는 아직까지 個別 농작물에 대해선 규제하고 있지 않은 실정이다. 그러나 현재 많은 국가에서 monitoring을 실행하고 있으며 FAO/WHO는 잡정주간섭취량을 설정한 바 있다.^{22), 23)} 土壤중의 Cd 함량과 玄米中的 Cd함량과는 일정한 관계가 있는 것은 아니지만, 대체로 土壤中 Cd함량이 25 ppm이상일 때 作物의 生育이 潟害된다고 알려져 있다.²⁴⁾

4) 구리(Cu)함량

논토양 중의 범위는 0.436~3.002 ppm였고, 평균은 1.22 ppm이었다. 유 등¹¹⁾의 조사에서 自然 含有量(전량)의 평균 함량은 4.00 ppm였다. 조 등³¹⁾의 조사에 의하면 京畿道 일원의 평균 함유량은 5.708 ppm였다. 이 지역의 함량으로 보면 오염이 되지 않은 상태이다. 밭토양 중의 범위는 0.379~0.955 ppm였고, 평균은 0.55 ppm였다. 1989년 農業技術研究所 試驗研究 報告書 화학부편의 밭토양의 중금속 天然賦存量에 의하면 평균 함량은 3.06 ppm였다. 본조사 지역은 대부분 토양의 함량은 天然賦存量 이하이다. 쌀의 경우 전 시료에서 Cu가 검출되었으며, 범위는 0.553~1.76 ppm이고, 평균은 1.111 ppm였다. 쌀의 경우는 4개면이 거의 평균과 비슷한 상황이었다. 1990년 조의²⁵⁾ 조사와 비교하면 0.086~1.359 ppm이었고, 평균은 0.785 ppm이었다. 1994년 김 등³³⁾의 조사한 것과 비교하면 범위는 0.06~11.85 ppm였고, 평균은 0.07 ppm였다. 본조사와 평균을 비교하면 김³³⁾, 조²⁵⁾등의 조사보다 조금 높게 나왔다. 콩의 경우 전 시료에서 Cu가 檢出되었다. 범위는 0.734~5.52 ppm였고, 평균은 2.909 ppm이었다. 콩의 경우는 강동면이 평균값보다 상회 하는 것으로 나타났다. 1990년 조의²⁵⁾ 조사에 의하면 2.732~8.349 ppm였고, 평균은 3.934 ppm였다. 1994년 김 등³³⁾의 조사에

서 보면 범위는 0.03~6.33 ppm 였고, 평균은 2.47 ppm였다. 쌀, 논토양과 콩, 밭토양간의 相關分析에서 쌀, 논토양그룹이 조금 有意하게 나왔다($P=0.069$). 그러나 콩, 밭토양에서는 有意하지 않았다($P=0.292$). 쌀에서 각지역별 통계적 有意性은 없었다($F=0.9590$, $P=0.4313$). 콩에서도 각 地域別 통계적 有意性은 없었다($F=1.0815$, $P=0.3795$). 동제련소, 도금 공장, 안료 공장, 광산 폐수가 農作物에 汚染된 후 人體에 蕴積 毒性을 일으키는 구리는 간세포 피사, 간경변, 간장의 色素沈着을 일으키는 반면 조직에 3~9.1 ppm, 뇌에 2.2~6.8 ppm이 통상 含有되어 있으며, 조혈 작용 및 tyrosinase, catalase의 성분으로서 세포 호흡에도 影響을 끼친다.²⁶⁾ Cu는 차, 커피, 코코아 등에 10~30 ppm, 食品中에 20~400 ppm (Underwood, 1962)의 수준으로 함유되어 있다고 보고되어 있다. 土壤과 관련하여 Cu는 農藥으로 사용되어 왔고, 배지나 소의 飼料 첨가제로도 사용되었다. 그러나 土壤중에 그 함량이 많을 때에는 微量 要素의 한계를 넘어 植物에 危害作用을 끼치게 된다. FAO/WHO의 기준에 따라 논토양에서 0.1N-HCl 미溶性으로 125 ppm이상이 함유되어 있을 때는 Cu 汚染 地域으로 규정하고 있으며, 수도물의 경우에는 3 ppm이하로 규정하고 있다.²⁷⁾ Cu는 土壤中 天然 含量이 20 ppm정도인 테 作物生產의 입장에서는 土壤 溶液의 Cu농도가 0.1 ppm이상일 때는 植物의 生育이 다소 不良해진다고 한다.²⁸⁾

5) 아연(Zn)함량

논토양의 범위는 0.671~3.902 ppm였고, 평균은 1.476 ppm였다. 유 등¹¹⁾의 조사에서 自然 含有量(전량)의 평균 함량은 4.36 ppm이었다. 조 등³¹⁾의 조사에 의하면 경기도 평균 함유량은 4.821 ppm이었다. 밭토양 범위는 0.936~8.984 ppm이었고, 평균은 3.256 ppm이었다. 쌀의 경우는 전 시료에서 검출되었으며, 범위는 2.86~7.28 ppm였다. 평균은 5.297 ppm였고, 4개 면이 비슷한 수치이다. 1990년 조의²⁵⁾ 조사와 비교하면 범위는 4.492~16.165 ppm였고, 평균은 9.711 ppm이었다. 1994년 김 등³³⁾의 조사에 의하면 범위는 3.50~24.15 ppm였고, 평균은 10.90 ppm이었다. 본조사와 비교하면 평균값이 조²⁵⁾, 김³³⁾ 등의 평균값 보다 낮게 나타났다. 콩의 경우도 전 시료에서 검출되었으며, 범위는 5.96~19.08 ppm이었다. 평균값은 10.408 ppm이었고, 강동면이 조사지역 중에서 수위로 나타났다. 1990년 조의²⁵⁾ 조사와 비교

Table 8. Maximum levels and provisional tolerable weekly intake of contaminants in food by the Codex Alimentarius Commission. (Unit: mg/kg body-weight)

| Contaminant | | Maximum level |
|-------------|-------------------|---------------|
| 1 week | Hg(total mercury) | 0.005 |
| | Pb | 0.05 |
| | Cd | 0.007 |
| 1 day | Cu | 0.05~0.5 |
| | Zn | 0.3~1.0 |

Source: 1) List of maximum levels recommended for contaminants by the Codex Alimentarius Commission, FAO/WHO, Rome, 1984.
 2) Dietary intake, levels in food and estimated intake of Cd, Pb, Hg by the Joint FAO/WHO Codex Committee on Additives and Contaminants, Hague, 1990.
 3) Evaluation of certain food additives and contaminants by the Joint FAO/WHO Expert Committee in Food additives, WHO Technical report series 776, 1989.

Table 9. Rice intake of trace metals in Ulsan area. (Body weight: 60kg)

| Element | Detection range and mean ppm | Daily intake of rice per a person g | Average weekly intake μg/kg b.w | PTWI** μg/kg b.w | Estimation of daily intake of metals from rice(1) μg | Maximum level of daily intake of metals for a person(2) μg | (1)/(2) × 100 % |
|---------|---------------------------------|--|------------------------------------|---------------------|---|---|-----------------|
| Hg | 0.003~0.016 0.007 | 337.2 | 0.28 | 5.0 | 2.36 | 42.86 | 5.5 |
| Pb | 0.027~2.58 0.426 | " | 16.76 | 50.0 | 143.65 | 428.6 | 33.53 |
| Cd | 0.103~0.001 0.014 | " | 0.551 | 7.0 | 4.72 | 60 | 7.87 |
| Cu* | 0.553~1.76 1.111 | " | 43.71 | 350.0~3500.0 | 374.63 | 30,000 | 1.24 |
| Zn* | 2.86~7.28 5.297 | " | 208.38 | 1500.0~7000.0 | 1786.14 | 60,000 | 2.98 |

* Cu, Zn are expressed ADI X 7

**provisional tolerable weekly intake

하면 범위는 14.770~46.770 ppm, 평균은 25.878 ppm이었다. 김 등³³⁾의 조사에 의하면 범위는 5.27~30.47 ppm, 평균은 12.98 ppm이었다. 쌀, 논토양과 콩, 밭토양간의 相關分析에서 쌀, 논토양그룹은 有意性이 없었다($P=0.974$). 그리고 콩, 밭토양에서도 有意性은 없었다($P=0.574$). 쌀에서 각지역별 통계적 有意性은 조금 있는것으로 나타났다($F=2.4143$, $P=0.0967$). 이러한 차이는 강동면과 청량면에서 기인한 것 같다. 콩에서 각지역별로 有意性은 없었다($F=1.8248$, $P=0.1751$). 아연은 그 독성이 납, 카드뮴과

같이 蓄積 毒性을 일으키나 비교적 강하지는 않으며, 주로 아연 도금한 器具, 容器에서의 溶出이 문제가 되고 있다. 아연은 효소의 기능, 단백질 합성, 탄수화물 대사에 관여하는 필수 미량원소로, 조류 및 포유동물의 정상적인 성장에 必須의이다. 아연은 生體內 뿐만 아니라, 물, 대기중에도 포함되어 있는데 사람이 섭취하는 아연의 대부분은 食品으로부터 온 것으로, 주로 수산물, 육류, 도정하지 않은 곡류, 유제품, 견과류, 콩류에서 아연의 함량이 높으며, 채소에서는 낮게 분포한다.^{34, 35)} 또한 금성 중독량은 약 400~500

Table 10. Soybean intake of trace metals in Ulsan area. (Body weight: 60kg)

| Element | Detection range and mean | Daily intake of rice per person | Average weekly intake | PTWI** | Estimation of daily intake of metals from rice(1) | Maximum level of daily intake of metals for a person(2) | (1)/(2)×100 |
|---------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------|---|---|-------------|
| | ppm | g | μg/kg b.w | μg/kg b.w | μg | μg | % |
| Hg | 0.02~0.108 0.006 | 36.5 | 0.22 | 5.0 | 0.219 | 42.86 | 0.511 |
| Pb | 0.038~0.802 0.178 | " | 0.758 | 50.0 | 6.497 | 428.6 | 1.516 |
| Cd | 0.001~0.029 0.010 | " | 0.043 | 7.0 | 0.365 | 60 | 0.61 |
| Cu* | 0.734~5.52 2.909 | " | 12.39 | 350.0~ 3500.0 | 106.18 | 30,000 | 0.354 |
| Zn* | 5.96~19.08 10.408 | " | 44.32 | 1500.0~ 7000.0 | 379.89 | 60,000 | 0.633 |

* Cu, Zn are expressed ADI X 7 **provisional tolerable weekly intake

ppm으로서⁵¹⁾ 1922년 런던, 1938년 네덜란드에서 아연 도금한 용기내에 들어 있는 과즙을 섭취한 후 구토가 일어난 사건이 發生하였으며 그 양은 약 800 ppm이었다고 한다. 한편 아연도 구리, 망간과 같이 인체의 세포 분열, 혈관 대사에 관여하는 必須 金屬이기도 하다. Zn은 주로 금속 도료, 합금, 아연관동에 이용되는데, 土壤 汚染源으로서는 제련 공장이나 공업단지로 부터의 폐기물을 들 수 있고, 그 밖에 건물에 사용된 아연이 酸性雨에 의해 부식됨으로써 그 雨水에 의해 土壤이 汚染되기도 한다.⁴⁴⁾ Zn은 動植物에 필요한 원소이지만, 그 양이 많을 때에는 毒性을 나타내며, 보통 土壤中 Zn함량은 10~300 ppm으로서 평균 30~50 ppm이다. 대부분의 植物은 Zn을 20~25 ppm이상 함유하고 있으며 그 이하에서는 缺乏症狀을 나타낸다. 植物에 毒性을 나타내는 농도는 150~400 ppm이상인 데, 動物의 경우에는 飼料中 함량이 약 1,000 ppm이상일 때 毒性이 나타난다고 한다.⁴²⁾

2. 穀類(쌀,콩)中 微量金屬의 危害性 評價

FAO/WHO 합동 식품첨가물 專門家 委員會에서 수은, 납, 카드뮴이 식품 오염 물질로 1972년부터 이를 금속의 人體的 蕊積 毒性 때문에 전통적인 일일 섭취 허용량(ADI)이라는 개념보다는 週刊 摄取 許容量(Provisional Tolerable Weekly Intake)을 Table 8에 산출하여 그 汚染度를 비교하도록 확립하

였으며,⁵⁵⁾ 이에 따라 국민의 평균 체중, 食品의 摄取計數, 1인 1일당 농산물 소비량으로 곡류, 두류로부터 주간 摄取量을 算出하였다. 보건복지부의 통계에 의하면,⁵⁶⁾ 1인 1일당 곡류 소비량은 곡류 337.2 g, 두류 36.5 g으로서 한국인의 평균 체중을 60 kg으로하여 穀類, 두류로부터 수은, 납, 카드뮴, 아연, 구리, 등의 週刊 摄取量을 계산한 결과는 다음 Table 9, 10에 나타난다.

IV. 結論 및 考察

본 조사는 울산 외곽지역(울주군 강동면, 농소면, 범서면, 청량면)의 농작물 재배지의 土壤과 穀類를 중심으로 汚染與否에 대한 미량금속의 含量變化를 조사하였다. 조사기간은 94년 7월~95년 3월까지 논밭 토양(48건), 백미(24건), 콩(24건)을 채취하였다. Hg, Pb, Cd, Cu, Zn을 미량금속 분석법(土壤은 環境汚染公定試驗法, 穀類는 食品公定試驗法)으로 實施하였다. 결과는 다음과 같다.

1. 土壤中 微量金屬 含量

Hg의 경우 논토양 평균함량은 0.06 ± 0.022 ppm, 평균이 높은 지역은 범서면 지역으로 0.076 ± 0.031 ppm, 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 굴화마을이 0.108 ppm이었다. 각 지역별로 有意하게 나왔다($P < 0.05$). 밭토양의 평균은 0.064 ± 0.022 ppm였다.

평균이 높은 지역은 청량면이 0.081 ± 0.016 ppm이고, 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 농소면 창좌마을로 0.102 ppm이었다. 각 지역별로有意하게 나왔다($P < 0.01$).

Pb의 경우 논토양 평균함량은 1.452 ± 0.389 ppm, 평균이 높은 지역은 범서면으로 1.691 ± 0.433 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 굴화마을로 2.379 ppm이었다. 각 지역별로有意하게 나왔다($P < 0.01$). 밭토양의 평균은 0.823 ± 0.206 ppm였다. 평균이 높은 지역은 범서면이 1.047 ± 0.083 ppm이고, 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 지복마을로 1.133 ppm이었다. 각 지역별로有意하였다($P < 0.001$).

Cd의 경우 논토양 평균함량은 0.026 ± 0.018 ppm, 평균이 높은 지역은 강동, 청량면이 0.037 ± 0.021 , 0.036 ± 0.018 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 상정마을로 0.846 ppm이었다. 각 지역별로는有意性은 없었다($P = 0.3313$). 밭토양의 평균은 0.028 ± 0.023 ppm였다. 평균이 높은 지역은 강동면으로 0.056 ± 0.023 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 0.089 ppm이었다. 각 지역별로有意하였다($P < 0.001$).

Cu의 경우 논토양 평균함량은 1.220 ± 0.598 ppm였다. 평균이 높은 지역은 청량면이 1.560 ± 0.771 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 반정마을로 3.002 ppm이었다. 각 지역별로有意性은 없었다($P = 0.2691$). 밭토양의 평균은 0.55 ± 0.140 ppm였다. 평균이 높은 지역은 청량면으로 0.608 ± 0.194 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 화정마을로 0.955 ppm이었다. 각 지역별로有意性은 없었다.

Zn의 경우 논토양 평균함량은 1.476 ± 0.810 ppm였다. 평균이 높은 지역은 청량면으로 1.788 ± 0.976 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 장동마을로 3.902 ppm이었다. 밭토양의 평균은 3.256 ± 2.180 ppm였다. 평균이 높은 지역은 농소면으로 3.767 ± 2.066 ppm이었다. 調査地域中 최고의 함량인 마을은 화정으로 8.984 ppm이었다.

2. 穀類(쌀, 콩) 中 微量金屬 含量

Hg의 경우 쌀의 평균함량은 0.007 ± 0.002 ppm였다. 평균은 4개지역이 비슷하였다. 調査地域中 최고의 함량인 마을은 주렴마을로 0.016 ppm이었다. 각 지역별로有意性은 없었다. 콩의 평균은 $0.006 \pm 0.$

003 ppm였다. 평균이 높은 지역은 청량, 농소면이 0.009 ± 0.004 , 0.008 ± 0.002 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 0.018 ppm였다. 각 지역별로有意하였다($P < 0.05$).

Pb의 경우 쌀의 평균함량은 0.426 ± 0.659 ppm였다. 평균이 높은 지역은 농소면으로 0.961 ± 1.040 ppm였다. 調査地域中 최고의 함량인 마을은 2.58 ppm이었다. 각 지역별로有意性이 있었다($P < 0.05$). 콩의 평균은 0.178 ± 0.238 ppm였다. 평균이 높은 지역은 범서면으로 1.047 ± 0.083 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 상안 마을로 0.802 ppm이었다. 각 지역별로有意性을 있었다($P < 0.05$).

Cd의 경우 쌀의 평균함량은 0.014 ± 0.02 ppm였다. 평균이 높은 지역은 강동면으로 0.026 ± 0.389 ppm였다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 장동마을로 0.103 ppm이었다. 콩의 평균은 0.01 ± 0.006 ppm였다. 평균이 높은 지역은 강동면이 0.056 ± 0.023 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 장동마을로 0.029 ppm이었다. 각 지역별로有意性은 없었다.

Cu의 경우 쌀의 평균함량은 1.111 ± 0.317 ppm였다. 평균이 높은 지역은 농소면으로 1.29 ± 0.252 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 상정마을로 1.76 ppm이었다. 콩의 평균은 2.909 ± 1.323 ppm였다. 평균이 높은 지역은 강동면으로 3.479 ± 1.637 ppm이었다. 調査地域中 최고의 함량인 마을은 달골마을로 5.52 ppm이었다. 각 지역별로有意하지 않았다.

Zn의 경우 쌀의 평균함량은 5.297 ± 1.012 ppm였다. 평균이 높은 지역은 강동면으로 5.835 ± 0.796 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 굴화마을로 7.28 ppm이었다. 콩의 평균은 10.408 ± 3.324 ppm였다. 평균이 높은 지역은 강동면으로 12.28 ± 4.160 ppm이었다. 조사지역 중 최고의 함량인 마을은 동산마을로 19.08 ppm이었다. 각 지역별로有意性은 없었다.

3. 考 察

토양과 곡류중에서 가장 문제시 되는 Pb함량을 비교하면 본조사 지역은 대부분의 국도와 연계되어 있었고, 그 중 수치가 높은 농소면은 광항의 隣近 地域이며 경주로 연결되는 7번 국도변으로서 차량의 영향이 크게 작용하였고 대기의 影響에 의하여 이 지역은 여름철의 남동풍의 영향으로 隣近 工場지역의

오염원도 배제할 수 없는 것으로 생각된다. Pb의 오염지역 중 범서면도 인접도로에 의한 차량의 과부하와 공장지역의 오염원이 주원인이라고 생각된다. 토양에서는 최대 함량인 마을은 自然含有量 수준을 초과했었다. 그러나 평균함량에서는 自然含有量 수준이하였다. 穀類는 본조사의 평균함량은 國立保健院의 전국을 조사한 수치와 비교하면 Pb를 제외하고는 거의 有意한 分布였다.

参考文献

- 1) 유홍일, 서윤수, 김성환, 이민효, 유순주, 허성남, 김수아: 우리나라 농토양 및 현미중 중금속 자연함유량에 관한 조사연구. 국립환경연구원보, 10, 155-163, 1988.
- 2) Bohn, H. L., B. L. McNeal, and G. A. O'Conner: Soil Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 1-315, 1979.
- 3) Tadayoshi Tazaki, and Tadahiro Ushijima: The vegetation in the neighbourhood of smelting factories and the amount of heavy metals absorbed and accumulated by various species. Vegetation Science and Environmental Protection, Maruzen, 217-223, 1977.
- 4) Ichiro Yamane: Features of heavy metal pollution in Japan, Heavy metal pollution in soils of Japan, Japan Societies Press, Tokyo, 3-15, 1981.
- 5) Grodzinska, k.: Changes in the forest environment in southern Poland as a result of steel mill emissions. Vegetation Science and environmental protection, Maruzen, 203-215, 1977.
- 6) 김성도, 양한승: 세련소 인근지역의 토양 및 수도체중 중금속함량에 관한 조사연구, 한토비지, 18(4), 336-347, 1985.
- 7) WHO: Mercury(Environmental Health Criteria 86), WHO, 9, 1989.
- 8) WHO: Arsenic(Environmental Health Criteria 18), WHO, 43-50, 1989.
- 9) WHO: Lead(Environmental Health Criteria 3), WHO, 44-54, 1977.
- 10) Friberg, L., G. f. Nordberg: A toxicological and epidemiological appraisal In, Miller, M. w. & T. W. Clarkson ed., Mercury mercurials and mercaptans, Springfield, C. C.Thomas, 5, 1973.
- 11) Conor Reilly: Metal contamination of food. Applied science publisher Ltd. (London) 119-122, 1980.
- 12) 김길생, 이종옥, 소유섭, 서석준, 정소영, 유순영, 송경희, 손영옥, 이해빈, 권우창: 식품중의 미량금속에 관한 조사연구, 국립보건원보, 30(2), 366-377, 1993.
- 13) 정문식, 구성희: 환경위생학, 초판, 신광출판사, 11~320, 1991.
- 14) 김복영, 김규식: 농작물에 대한 연(Pb)의 흡수 및 被害輕減에 관한 연구, I. 砂耕溶液中 鉛(Pb)농도가 水稻體 흡수 및 수량에 미치는 影響, 한토비지, 19, 144, 1986.
- 15) 유홍일, 전성환, 이민효, 유순주, 허성남, 김수아: 토양오염 기준설정 합리화에 관한 연구, 국립환경연구원보, 9, 155-166, 1987.
- 16) Rolfe, G. L.: Lead uptake by selected tree seedling, J. Environ. Qual., 2, 153, 1973.
- 17) Chu, L. M. and M. H. Wong: Heavy metal contents of vegetable crops treated with refuse compost and sewage sludge, plant and soil, 103, 191, 1987.
- 18) Petruzzelli, G., L. Lubrano, and G. Guidi: Uptake by corn and chemical extractability of heavy metal from a four year compost treated soil, plant and Soil, 116, 23, 1989.
- 19) 강주성: 서울시 일부지역에서 재배되는 채소류 및 토양중 중금속 함량에 관한연구, 서울대학교 보건대학원 환경보건학과, 한국환경위생학회지, 20(2), 55-65, 1994.
- 20) 이경재, 배정오, 고강석, 우종서: 울산공단지역에서의 대기오염이 산림에 미치는 여향(I) 대기오염에 의한 공술피해, 서울시립대학교, 국립환경연구원, 한국대기보전학회지, 6(1), 103-110, 1990.
- 21) 윤성운, 박승조: 경상남도 주요공단내 토양의 중금속 오염도 조사연구, 동아대학교, 환경문제연구소 연구 보고, 16(2), 69-76, 1993.
- 22) 環境廳: 環境汚染公定試験法, 735~743, 1983.
- 23) 백덕우, 권우창, 원경풍, 김준환, 김오한, 소유섭, 김영주, 박건상, 성덕화, 서석준, 이경진, 시도보건환경연구소: 식품중의 미량금속에 관한 조사연구, 국립보건원보 23, 594-595, 1986.
- 24) 보건사회부: 식품공전 식품등의 규격 및 기준, 466~477, 1994.
- 25) 小原哲郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之: 食品分析Handbook, 改訂版, 東京建帛社, 259-284, 1983.
- 26) 이동우: 보건통계학 방법, 신광출판사, 213~253, 1983.
- 27) 성내경: SAS/STAT-회귀분석, 자유아카데미, 1~265, 1991.
- 28) Schuyler, Huck W., William H. Cormier, William G. Bounds: Reading Statistics and Research. Harper & Row, 1~5, 1974.
- 29) Ronald, P. Copy, Jeffrey K. Smith: Applied Statistics and the SAS Programming Language, North-Holland, 1~59, 1991.
- 30) John Neter, William Wasserman, Michel H. Kutner: Applied linear statistical models, IRWIN, 1~25, 1990.
- 31) 조규호, 오조교, 이진경, 오문석, 김영빈, 임한수: 농작물 토양의 중금속 함유량 조사 연구, 경기도 보건환경연구원보, 6, 219-228, 1992.

- 32) 조미경: 우리나라 일부 꼭류중의 미량금속 함량에 관한 조사연구, 서울대학교 보건대학원 석사학위논문, 1990.
- 33) 김길생, 김창민, 소유섭, 서석춘, 정소영, 유순영, 송경희, 김종성, 이해빈: 식품중의 미량금속에 관한 조사연구 농산물(꼭류, 두류, 서류)중의 미량금속 함유량에 관하여, 국립보건원보, 31(2), 437-449, 1994.
- 34) Jose M. Concon: Food toxicology part B-contaminants and additives, Marcel Dekker, Inc., NewYork, 1033-1095, 1988.
- 35) Conor Reilly: Metal contamination of food, Applied Science Publisher Ltd(London), 119-122, 1980.
- 36) 정분식, 정분호, 이진현, 김영규: 환경화학, 조판, 신광문화사, 15~708, 1993.
- 37) Ronald, P. M., J. V. Lagerwerff, D. L. Brower, and G. T. biersdorf: Soil Lead accumulation alongside anewly constructed roadway, J. Environ. Qual., 9(1), 6, 1980.
- 38) Koeppe, D. E. and R. J. Miller: Lead effects on corn mitocondrial respiration, Science, 167, 1376, 1970.
- 39) Cannon, H. L. and J. M. Bowles: Contamination of vegetation by tetrathyl lead, Science, 137, 765, 1962.
- 40) 이석준, 김장익: 도로변에 인접한 농경지 토양 및 작물체중의 연오염, 제1보. 농경지 토양중의 연오염 및 화학적형태, 한국환경농학회지, 10(1), 6, 1991.
- 41) Zimdahl, R. L. and R. K. Skogerboe: Behavior of lead in soil, environ science & technol., 11, 1202, 1977.
- 42) 조성진, 박천서, 엄태익: 토양학 3판 향문사, 10~290, 1982.
- 43) WHO: Cadmium(Environmental Heath Criteria 134), WHO, 131-195, 1992.
- 44) 환경청: 환경보전법(법, 시행령, 시행규칙), 1987.
- 45) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Evaluation of certain food additives and contaminants, Technical Report Series(WHO) 776, 25-35, 1989.
- 46) Codex Committee on food additives and contaminants: Dietary intake, levels in food and estimated intake of Cd, Pb and Hg, Agenda item (WHO) 6(B), 1-22, 1990.
- 47) Joint FAO/WHO Expert Committee on food additives: Toxicological evaluation of some extraction solvents and certain other substances, FAO/WHO(FAO Nutrition Meetings Report Series) 48A, 32-36, 1970.
- 48) Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons 2nd Ed, by John Doull, Curtis D. Klaassen, Mary o. Amdur, 409-467, 1980.
- 49) Janet L. Greger: Food, supplements, and fortified food, Scientific evaluations in regard to toxicology and nutrient bioavailability, J. Am Diet Assoc 87(10), 1369, 1987.
- 50) 신호선, 신광순, 정영재, 이용우: 최신 식품위생학, 110, 1986.
- 51) 임수길: 토양질 기준의 설정에 관한 연구, 한국환경과학협의회, 1~109, 1994.
- 52) 이서래, 안기중: 온산공단 주변토양의 중금속 농도조사, 한국환경농학회지, 4(2), 88-94, 1985.
- 53) 국립환경연구원보: 8, 231-240., 1987. 9, 155-166, 1986.
- 54) 윤성윤, 박승조: 경상남도 주요공단내 토양의 중금속 오염도 조사연구, 동아대학교, 환경문제연구소 연구 보고, 16(2), 69-76, 1993.
- 55) FAO/WHO: Codex alimentarius abridged version, FAO/WHO, 1990.
- 56) 보건사회부: '92 국민영양조사결과보고서, 52, 1994.