

만경강유역 저질토 및 패류의 중금속 함량 조사

유 일 수·유 은 주·이 종 섭

원광대학교 의과대학 예방의학교실

박 현·소 진 탁

원광대학교 의과대학 기생총학교실

= Abstract =

Heavy Metals in Sediments and Shellfish along Mangyong River

I.S. Yoo, E.J. Yoo, J.S. Lee

Department of Preventive Medicine, Wonkwang University

H. Park and C.T. Soh

Department of Parasitology, Wonkwang University

Heavy metals in mollusks and in sediments collected from five stations along Mangyong river area in Jeonra Bug Do were examined during 1988 through 1989.

Concentration of heavy metals in *Cipangopaludina chinensis malleata* and *Anodonta woodiana* were highly correlated with that in sediments. And concentration of heavy metals in both of mollusks and sediments from industrialized area was higher than the other stations. Above results suggested that Mangyong river was polluted with heavy metals and heavy metals were accumulated in molluscan soft bodies.

서 론

하여 공장으로부터의 폐수와 생활하수들이 강물을 오염 시키므로 심각한 사회문제가 대두되고 있다(Soh et al., 1987).

만경강은 총 길이 98 km로서 전라북도 동부 산악지대에서 시작하여 호남평야 중앙부를 관류한 뒤 황해에 개구한다. 강줄기를 따라 크고 작은 지류와 보(洑)등이 연결되어 있어 농업 용수의 보급 또는 생활 용수의 배수 등 전북 도민의 농업과 일상 생활에 없어서는 아니될 천연 자원으로 옛부터 이용되어 왔으며 그 이용 면적은 1,531 Km²에 이른다(Soh et al., 1987). 그러나 1970년부터 근대산업의 급속한 발전에 따라 각종 공장들이 만경강 유역에 집중하고 이와 더불어 급격한 인구집중 현상으로 인

공산품 생산과정에 사용되는 중금속이 생활환경에 버려지면 비록 미량일지라도 bioaccumulation을 통하여 궁극적으로는 인체에 농축될 가능성을 배제할 수 없다. 특히, 공장폐수 및 생활하수에 함유된 중금속이 강유역의 저질토에 농축되어 (Singer and Hanson, 1969) 그 지역내에 서식하는 패류 체내에까지 침투될 가능성도 아울러 고려되는 바이다(권·엄, 1984; 송, 1975). 따라서 패류를 식용으로 하는 인간의 체내에까지 중금속의 농축 현상이 있을 것으로 사료되며 각종 질병의 요인이 될 수 있을 것으로 생각된다(이 등, 1982; 유, 1983; 원, 1971; 정, 1982; 차, 1974).

본 연구는 공장폐수 및 생활하수와 연관될 만경강 유역의 저질토 및 그 지역에 서식하는 패류의 중금속 함량을 파악하여 공해대책 수립에 자료를 제공하고자 함에 목적을 두었다.

실험재료 및 방법

1. 재료의 채취

1988년 5월부터 1989년 1월까지 만경강 유역을 5개 지역으로 나누어 조사지역을 선정하였다. 조사지역은 전주 공장지대의 영향권에 있는 고라동(A), 산업시설과 격리되어 양질의 수질을 유지하고 있는 대아리 저수지 부근 유역인 삼기리(B), 전주천과 고산천이 합류되는 화정동(C), C에서 약 8km 하류지점의 대장촌(D), 여기서 약 8km 아래쪽이며 이리공업단지 영향권에 있는 동계리(E) 등 5개 지점에서(Fig. 1) 저질토(sediment)를 채취하였으며, 같은 지점에서 논우렁이(*Cipangopaludina chinensis malleata*), 펄조개(*Anodonta woodiana*)를 지역마다 각각 30마리씩 채취하여 조사 재료로 하였다. 수질 조사는 각 지점에서 공해공정 시험법

에 의거하여(일본약학회, 1980; 환경청, 1983) 7월과 12월에 채수하여 시료로 하였다.

2. 실험 방법

1) 수질 : 공해공정 시험법에 의거하여 채취한 시료중 300μl를 소량의 HNO₃를 가하여 전류 유기물을 분해시킨 후(Fig. 2) 수질내의 중금속 함량을 측정하였다 (Table 1).

2) 저질토 : 채취한 저질토를 건조기에 넣어 105°C에서 8시간 건조시킨 후 시료 5g을 취하여 500ml의 비이커에 넣고 C-H₂SO₄ 1ml, C-HNO₃ 5ml, C-HClO₄ 20ml를 첨가한 후 시계접시를 덮고 24시간 동안 180~200°C 가열판에서 가열 분해하였다. 시료가 백색으로 되면 시계접시에 잔류해 있는 내용물을 HClO₄로 씻어 비이커에 넣고 내용물이 시럽상태로 될 때까지 가열 농축하였다. 다시 1N HCl 30ml를 가하고 70°C의 물 60ml를 첨가하여 250°C 가열판에서 '비등' 직전까지 가열하였다. 이를 동양여지(No. 5B)로 여과하고 1N HCl을 이용하여 수회 잔유물을 세척하여 200ml가 되게 하였다. 이중 100ml를 취하여 저질토내의 중금속 함량을 측

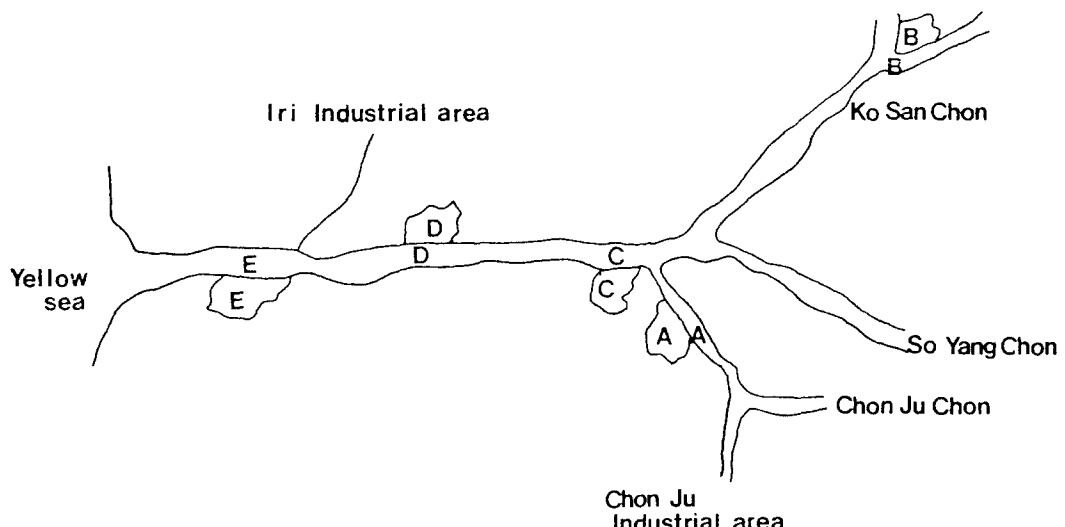


Fig. 1. Sampling sites along Mangyong River area.

- A. Korangdong, Chon-Ju city, (A – water in the site)
- B. Samkiri, Kosanmyeon, Wanjugun (B – water in the site)
- C. Whajungdong, Chon-Ju city (C – water in the site)
- D. Daejang Chon, Choonpomyeon, Iksangun (D – water in the site)
- E. Dong-gyeri, Kongduckmyeon, Kimjegun (E – water in the site)

만경강유역 저질토 및 패류의 중금속 함량 조사

정하였다(Fig. 2, Table 1).

3) 패류 : 각 지역에서 채취한 패류의 껍질을 제거한

| | |
|-------------------------------------|---|
| Sample 5 g | |
| | HNO ₃ |
| | HClO ₄ |
| | H ₂ SO ₄ |
| Heating | |
| | H ₂ O 50 ml |
| | Ammonium citrate (25 W/V%) 10 ml |
| | B.T.B. (0.1 W/V%) 2 drops |
| NH ₄ OH (yellow → green) | |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ (40 W/V%) 10 ml |
| Separatory funnel | |
| | D.D.T.C. (10 W/V%) 10 ml |
| | M.I.B.K. 20 ml |
| Shaking for 10 min. | |
| M.I.B.K. Separation | |
| Volatilization | |
| | 0.1 N HCl |
| Volatilization | |
| | 0.1 N HCl |
| Varian Spectro A.A-30 | |

Fig. 2. Determination method of heavy metals in sample.

후 연체부를 중류수로 세척하고 냉동건조기를 이용하여 내용물이 항량으로 될 때까지 건조시킨 후 시료로 사용하였다. 시료 5g을 500 ml 퀼달플라스크에 넣고 C-HNO₃ 10 ml와 C-H₂SO₄ 20 ml를 가한 후 120°C 가열판 상에서 갈색의 연기가 중지할 때까지 가열분해하여 방냉한 다음 C-HNO₃ 5 ml를 가한 후 가열을 계속하였다. 이와 같은 조작을 반복하여 내용물이 짙은 황색이나 무색이 되게 한 후 3차 중류수를 가하여 50 ml가 되게 한 후 중금속의 함량을 측정하였다(Table 1, Fig. 2).

실 험 결 과

1. 수질내 중금속의 함량

수질내 중금속은 A 지역에서 가장 높은 값으로 나타났다(Cd 0.015 ppm, Pb 0.021 ppm, Cu 0.029 ppm, Mn 0.152 ppm, Zn 0.086 ppm). C 지역은 오염이 심한 전주천과 비오염 수질인 고산천 및 소양천과 합류되는 지점으로 상호 희석에 의해 오염도가 떨어졌다(Cd 0.003 ppm, Pb 0.04 ppm, Cu 0.006 ppm, Mn 0.036 ppm, Zn 0.017 ppm). B 지역은 오염원이 없는 지역으로 중금속이 검출되지 않았다.

D와 E 지역은 각각 이리시 생활하수 및 공장폐수가 유입되는 전후 지역으로 D 지역에 비해 E 지역의 오염도가 높았다(Table 2).

Table 1. Spectrophotometric conditions for detection of heavy metals

| Conditions / metals | Cd | Pb | Cu | Mn | Zn |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wavelength (nm) | 228.8 | 217.0 | 324.0 | 279.5 | 213.9 |
| Lamp current (mA) | 4 | 10 | 15 | 10 | 15 |
| Slit (nm) | 0.2 | 0.7 | 0.7 | 0.2 | 0.7 |

Table 2. The contents of heavy metals in water of Mangyong river

| Stations | Heavy metal contents (ppm ; mean ± S.D.) | | | | |
|----------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Cd | Pb | Cu | Mn | Zn |
| A | 0.015±0.009 | 0.021±0.009 | 0.029±0.012 | 0.152±0.025 | 0.086±0.035 |
| B | ND | ND | ND | ND | ND |
| C | 0.003±0.002 | 0.004±0.002 | 0.006±0.003 | 0.036±0.012 | 0.017±0.009 |
| D | 0.002±0.002 | 0.002±0.002 | 0.004±0.003 | 0.025±0.010 | 0.013±0.007 |
| E | 0.003±0.003 | 0.005±0.002 | 0.007±0.003 | 0.037±0.015 | 0.019±0.006 |

2. 저질토내의 중금속 함량

저질토내의 중금속 함량은 전주공단 인근 지역인 A 지역에서 Cd, Pb, Cu, Mn, Zn의 함량이 각각 0.31, 7.16, 2.29, 237.58 및 22.45 ppm으로 나타나 가장 높은 값을 보였으며, 수질내에 중금속 오염이 없는 것으로 나타난 전주 북방 30 Km의 B 지역의 저질토내 중금속 함량이 다른 조사 지점에 비하여 낮은 값을 보였다 (Table 3).

3. 논우렁이내의 중금속 함량

논우렁이 내의 중금속 함량은 저질토 중금속 함량이

가장 높은 A 지역에서 Cd이 0.25 ppm, Pb, Cu, Mn 및 Zn이 각각 0.35, 1.33, 4.20 및 13.43 ppm으로 나타나 대조군인 B 지역에 비하여 1.4~3.5배 높은 값으로 나타났다. C 지역은 A 지역에 비하여 논우렁이내의 중금속 함량이 낮았다 (Table 4).

4. 펄조개내의 중금속 함량

펄조개내의 중금속 함량은 수질 및 저질토의 중금속 함량이 높은 A 지역에서 가장 높은 값으로 나타났으며 D 지역에 비하여 E 지역 펄조개내의 중금속 함량이 높은 것으로 나타났다 (Table 5).

Table 3. The contents of heavy metals in sediments along Mangyong river area

| Station | No. sample | Heavy metal contents (ppm ; mean ± S.D.) | | | | |
|---------|------------|--|-----------|-----------|--------------|------------|
| | | Cd | Pb | Cu | Mn | Zn |
| A | 10 | 0.31±0.06 | 7.16±2.18 | 2.29±0.79 | 237.58±25.31 | 22.45±5.11 |
| B | 10 | 0.17±0.02 | 3.62±0.23 | 1.05±0.14 | 176.48± 1.09 | 14.93±0.69 |
| C | 10 | 0.22±0.04 | 5.19±1.77 | 1.59±0.45 | 203.39±13.31 | 18.01±4.43 |
| D | 10 | 0.21±0.09 | 4.48±1.03 | 1.44±0.39 | 194.97±11.93 | 17.53±3.35 |
| E | 10 | 0.23±0.07 | 5.44±1.39 | 1.63±0.35 | 213.79±15.51 | 20.04±2.15 |

Table 4. The contents of heavy metals in *Cipangopaludina chinensis malleata* caught from Mangyong river area

| Station | No. sample | Heavy metal contents (ppm ; mean ± S.D.) | | | | |
|---------|------------|--|-----------|-----------|-----------|------------|
| | | Cd | Pb | Cu | Mn | Zn |
| A | 30 | 0.25±0.06 | 0.35±0.14 | 1.33±0.43 | 4.30±1.17 | 13.43±3.54 |
| B | 30 | 0.07±0.01 | 0.09±0.01 | 0.49±0.01 | 2.53±0.02 | 7.81±0.09 |
| C | 30 | 0.17±0.04 | 0.24±0.06 | 0.75±0.16 | 0.40±0.40 | 10.00±1.55 |
| D | 30 | 0.14±0.03 | 0.17±0.03 | 0.69±0.12 | 3.15±0.09 | 9.46±1.75 |
| E | 30 | 0.18±0.06 | 0.22±0.13 | 0.84±0.13 | 3.64±0.67 | 11.53±2.59 |

Table 5. The contents of heavy metals in *Anodonta woodiana* caught from Mangyong river area

| Station | No. sample | Heavy metal contents (ppm ; mean ± S.D.) | | | | |
|---------|------------|--|-----------|-----------|-----------|------------|
| | | Cd | Pb | Cu | Mn | Zn |
| A | 30 | 0.14±0.04 | 0.70±0.19 | 1.69±0.31 | 3.65±1.37 | 12.78±4.17 |
| B | 30 | 0.05±0.00 | 0.31±0.01 | 0.65±0.01 | 2.21±0.01 | 6.64±0.01 |
| C | 30 | 0.09±0.02 | 0.48±0.09 | 1.20±0.16 | 2.67±0.29 | 9.38±0.79 |
| D | 30 | 0.08±0.02 | 0.39±0.07 | 0.98±0.19 | 2.45±0.01 | 8.98±0.77 |
| E | 30 | 0.09±0.03 | 0.49±0.13 | 1.10±0.27 | 2.80±0.46 | 11.05±0.94 |

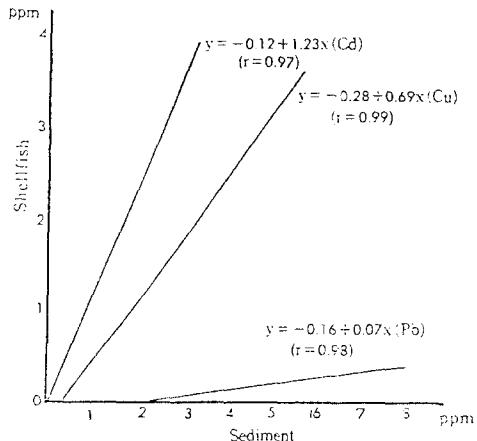


Fig. 3. Relation of contents of the heavy metals ; Cd, Pb and Cu, between shellfish and sediment.

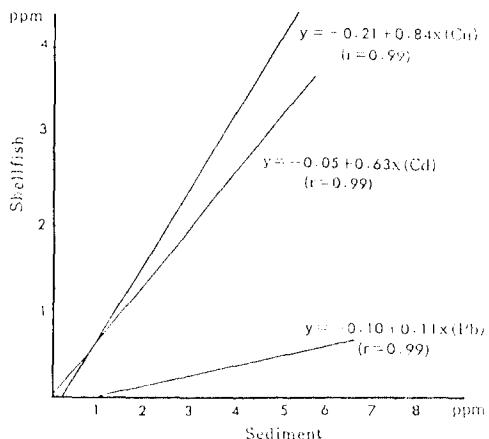


Fig. 4. The relation of contents of the heavy metals between sediment and *Anodonta woodiana*.

5. 저질토와 패류내의 중금속 농도의 상관관계

저질토 중금속 함량이 높을수록 패류의 중금속 농축량이 증가되는 것으로 나타났으며 (Fig. 3, 4), 상관성이 매우 높았다 ($r=0.97\sim0.99$).

고 찰

중금속 중독에 의한 질병을 유발하는 주요한 것들은 “이타이 이타이” 병을 일으키는 Cd, 미나마타병의 Hg 및 중추신경계에 병변을 초래하는 Pb 등을 들 수 있으나 본 연구에서는 Hg를 조사하지 않았기 때문에 Cu, Mn,

Zn 등을 참고”로 하여 Cd과 Pb만을 중점적으로 고찰해 본다. Cd이 간, 신장 등에 축적되면 기능 이상을 초래함과 동시에 류마티스성 통증, 근육통을 주로 호소하는 “이타이 이타이병”的 원인이 된다고 하며 Pb은 성인이라도 0.6 mg 섭취로는 신체에 병적 영향을 주지 않으나 2.5 mg 이상을 음식물과 같이 장기간 섭취할 때 폴수 침적량이 증가되어 신경통, 빈혈 등을 초래하는 것으로 알려져 있다 (Gilman et al., 1975; Mackay, 1975; Lagerwerff and Specht, 1970; Price, 1957).

만경강 유역 조사지역(A, C, D, E)을 B 지역과 비교해 보면 저질토 및 패류내의 중금속 함량은 전주공단 인근 지역인 A 지역에서 가장 높은 값으로 나타났으며 이 값은 B 지역의 값에 비하여 1.5~2.2배(저질토), 1.3~4.0배(패류)의 높은 값을 볼 수 있었으며 D 지역에서 1.2~1.4배(저질토), 1.1~2.0배(패류)로 비교적 낮은 값으로 나타났다. D 지역에 비하여 E 지역에서 높은 값으로 나타난 것은 이리시의 생활하수 및 공장폐수의 유입에 의한 것으로 사료된다. 특히 주목되는 것은 중금속이 일반 공해물질과 달라서 흘러가는 동안 연로의 물바닥으로 가라앉아 저질토에 농축됨으로써 그 축적량은 시간의 경과에 따라 증가될 것으로 사료된다.

본 연구에서도 공장지대(A) 유역 수질중 Cd, Pb가 각각 0.015, 0.021 ppm인데 비공장지대인 삼기리(B)에서는 전혀 검출되지 않았고, 하류로 내려오면서도 E 지역에서는 극히 미량인 0.03, 0.005 ppm에 불과하다는 사실은 이를 뒷받침한다고 본다.

반면 E 지역일지라도 저질토와 이 지점에서 서식하는 논우렁이 또는 펄조개에서는 그 농도가 A 지역의 함유량에 거의 접근해 가는 경향을 보이고 있다. 그 예로 Cd이 A 지역에서 0.25 ppm, E 지역에서 0.18 ppm이고 Pb도 A 지역에서 0.35 ppm, E 지역에서 0.22 ppm으로 나타났으며 조개류도 같은 경향을 보이고 있다. 그러나 B 지역의 물에서는 검출되지 않았으나 같은 위치의 저질토, 패류 등에서는 Zn 등 소량의 중금속이 검출되었는데 그 이유는 본 조사만으로는 밝힐 수 없으나 장구한 세월동안 자연 조건에서 미량이나마 중금속들이 침전되고 축적되어 왔기 때문이 아닌가 사려된다.

중금속은 패류내의 하등 생물들에도 그 생존에 영향을 준다는 것이 실험적으로 관찰보고된 바도 있다 (Soh et al., 1980). 즉, 중금속의 농도에 따라 그 사멸 시간이 단축됨을 관찰 하였는데, 외우렁내의 기생흡충류 (*Lox-*

ogenes liberum)인 셀카리아가 Hg 20 ppm에서는 20분에 95% 생존하였으나 50 ppm 농도에서는 100% 사멸하였고 Pb는 50 ppm에서 60시간 후 60% 생존, 100 ppm에서 40% 생존하였으며, Cd에서는 50~100 ppm에서 60시간후에도 다같이 90% 생존하는 등 큰 영향은 보이지 않았으나 대체적으로 흡충류 유충에도 중금속이 그들 생존에 영향을 준다는 것이 입증되었다.

Soh 등(1981)은 또한 섭유충류인 *Colpoda* sp.가 Hg 0.1 ppm에서 2시간내에 90% 사멸하나 Zn, Pb, Cd 등에서는 20 ppm에서도 24시간 생존함을 관찰한 바 있는데 중금속에 따라 그 저항성에 차이가 있음을 보고한 바 있다.

어느 경우이건 공장으로부터의 폐수는 위생적으로 처리되어 그 배출물들이 공해와는 관련이 없어야 되겠음에도 불구하고 이와같이 궁극적으로는 인체에 치명적인 해독을 주는 중금속들은 무방비 상태에서 자연수를 오염시키고 토양에 축적됨으로써 그 영역의 생물들에도 섭취 또는 흡입의 기회를 계속 부여하게 된다. 이리하여 해당 지역의 동식물에 병적인 영향을 초래하므로 궁극적으로 인체에 해를 주게 되는 것으로 사려된다.

결 론

전주 공업단지와 이리 공업단지에 인접한 만경강 유역의 5개 지점을 대상으로 1988년 5월부터 1989년 1월 사이에 저질토 및 논우렁이, 조개 등 권폐류에 함유된 중금속을 조사하여 다음과 같은 성격을 얻게 되었다.

- 1) 만경강 수질내 중금속 함량은 A지역에서 가장 높은 값(Cd 0.015 ppm, Pb 0.021 ppm, Cu 0.029 ppm, Mn 0.152ppm, Zn 0.086 ppm)으로 나타났으나 B지역에서는 검출되지 않았다.

- 2) 저질토내 중금속은 A지역에서 Cd 0.31 ppm, Pb 7.16 ppm, Cu 2.29 ppm, Mn 237.58 ppm, Zn 22.45 ppm이었고 B지역에서는 A지역의 약 1/2에 이르렀으며 C, D, E지역에서는 B지역에서의 검출량 보다는 증가하는 경향이었다.

- 3) 논우렁이 (*Cipangopaludina chinensis malleata*)에서도 A 지역에서 Cd 0.25 ppm, Pb 0.35 ppm, Cu 1.33 ppm, Mn 4.20 ppm, Zn 13.43 ppm 이었으나 B는 대략 1/3 함량이었고 하류로 내려오면서 즉, C, D, E지역에서 증가하는 경향을 보였다.

4) 필조개 (*Anodonta woodiana*)에서도 A지역은 Cd 0.14 ppm, Pb 0.70 ppm, Cu 1.69 ppm, Mn 3.65 ppm, Zn 12.78 ppm이었으나 B지역에서는 Cd 0.05 ppm, Pb 0.31 ppm, Cu 0.65 ppm, Mn 2.21 ppm, Zn 12.78 ppm등으로 Cd, Pb량에는 현저한 차이를 보였고 하류로 내려오면서 즉, C, D, E지역에서는 증가하는 수치를 보였다.

이상의 성격을 종합할때 만경강물은 공장폐수의 영향을 받아 Cd, Pb 등 중금속에 오염되었고 특히 저질토에 축적되므로 그 지대에서 서식하는 생물(본 조사에서는 폐류)조직에 축적되는 것으로 사려된다.

감사의 말씀

본 논문 작성에 조언을 주시고 폐류의 동정을 하여주신 군산대학교 해양개발 연구소 소장 정의영 교수님께 감사드리고 아울러 논문정리에 시종 수고를 한 기생충학교실 김숙향 조교에게도 감사한다.

참 고 문 헌

- Gilman, A.G., Goodman, L.S. and Gilman, A. (1975) The pharmacological basis of therapeutics. pp. 1515 -1638
- Lagerwerff, J.V. and Specht, A.W. (1970) Contamination of road-side soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Environmental Science and Technology* 4(7): 583-586
- Mackay, N.J. (1975) Selenium and heavy metals in black marine. *Mar. Pollut. Bull.*, 6(4): 57-61
- Price, A.L. (1957) Trace element delivering capacity of 10 New Jersey soil types as measured by spectrographic analysis of soil and mature corn. *Soil Sci.*, 84: 413-418
- Singer, M.J. and Hanson, L. (1969) Lead accumulation in soils near highways in the twin cities Metropolitan area. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 152-153
- Soh, C.T., Ahn, Y.K. and Bae, K.H. (1981) Study on ciliated protozoa as "Biological Indicator" in polluted water. *Yonsei Rep. Trop. Med.*, 12(1): 1-10
- Soh, C.T., Chung, P.R. and Chang, J.K. (1987) Macroinvertebrate survey of rivers in Korea. Report to IDRC/Canada Center File 3-P-84-0111, 1985-1987 *Inst. of Tropical Medicine, Yonsei University, Seoul*
- Soh, C.T., Kim, C.H., Ahn, Y.K. and Chung, Y. (1980)

만경강유역 저질토 및 패류의 중금속 함량 조사

- Environmental studies of the snail, *Parafossarulus manchouricus*, along Yeongsan river in Korea. *Yonsei Rep. Trop. Med.*, 11(1): 1-13
- 권우현 · 엄석원(1984) 패류중의 중금속 함량 조사. 서울 특별시 보건연구소보, 20: 90-94
- 송 철(1975) 수산식품중의 유해성 미량 금속에 관한 연구. 보건장학회보 논문집 4: 32
- 원종훈(1971) 한국산 어류중의 수은, 카드미늄, 납, 구리의 함량 조사. 한수지, 6(12): 1-9
- 유영상(1983) 한국산 식품패류의 화학성분에 관한 조사 연구. pp. 8-20, 한양대학교 대학원 박사학위논문
- 이광우 · 이수형 · 양동범 · 오재룡 · 김은주(1982) 생태계에 있어서 오염물질의 이동체계에 관한 연구. 한국과학기술원 해양연구소보, 1: 1-63
- 일본약학회편(1980) 위생시험법 주해. pp. 815, 금성출판사, 동경
- 정동효(1982) 식품의 독성. 현대과학신서, pp. 87-121, 전파과학사, 서울
- 차철환(1974) 공해와 질병. 최신의학사, 서울, pp. 62
- 환경청(1983) 환경오염 공정시험법. pp. 3-109, 환경청, 서울